

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭63-307837

⑤ Int. Cl.

C 07 C 43/205  
43/225  
69/708

識別記号

庁内整理番号

C-7419-4H  
C-7419-4H  
A-6917-4H

④ 公開 昭和63年(1988)12月15日

A-6917-4H※審査請求 未請求 発明の数 1 (全27頁)

⑬ 発明の名称 光学活性化合物

⑭ 特 願 昭62-190930

⑮ 出 願 昭62(1987)7月30日

優先権主張 ⑯ 昭61(1986)9月8日 ⑰ 日本(JP) ⑱ 特願 昭61-209657

⑲ 発 明 者 吉 野 勝 美 大阪府岸和田市尾生町166番地の3  
 ⑲ 発 明 者 北 爪 智 哉 東京都目黒区大岡山2丁目12番1号  
 ⑲ 発 明 者 佐 藤 和 夫 兵庫県姫路市余部区上余部500番地  
 ⑲ 発 明 者 山 崎 則 次 兵庫県姫路市余部区上余部500番地  
 ⑲ 発 明 者 谷 口 寛 樹 兵庫県姫路市網干区新在家940番地  
 ⑲ 発 明 者 佐 川 征 博 兵庫県姫路市網干区新在家940番地  
 ⑲ 発 明 者 八 十 勇 人 兵庫県姫路市余部区上余部610-1番地  
 ⑳ 出 願 人 ダイセル化学工業株式 大阪府堺市鉄砲町1番地  
 会社

最終頁に続く

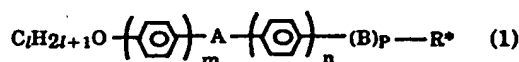
## 明 細 書

## 1. 発明の名称

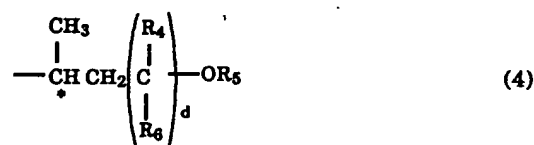
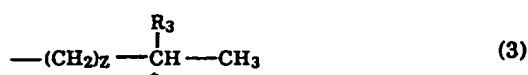
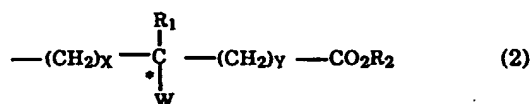
光学活性化合物

## 2. 特許請求の範囲

## 1) 一般式



(但し、式中  $l$  は1から15、 $m$  は1又は2、 $n$  は0から2、 $p$  は0又は1のそれぞれ独立した整数である。Aは $-CO_2-$ 又は $-OCO-$ 又は $-CH_2O-$ 又は $-OCH_2-$ であり、Bは $-CO_2-$ 又は $-O-$ を示す。但し、 $n=0$ の場合のみ同時に $p=0$ 、 $A=-CO_2-$ である。R\*は式(2)から式(6)で表される光学活性基を示す。)で表される光学活性化合物。



(式中、Xは0又は1、Yは0から3、Zは0又は1、 $d$ は0又は1、 $f$ は0から2の整数であり、 $R_1$ は、炭素数1から4の直鎖状又は分岐状アルキル基、又はフェニル基を、 $R_2$ は直鎖状又は分岐状アルキル基を、 $W$ は水素原子又はフッ素原子を示す。 $R_3$ はヒドロキシル基、アルコキシ基、ハロゲン原子又はフェニル基をそれぞれ示す。 $R_4$ は水素原子又はアルキル基を、 $R_5$ は水素原子、アルキル基又はアラルキル基を、 $R_6$ はアルキル基をそれぞれ示す。 $R_7$ はアルキル基、アラ

ルキル基、アリル基、アルコキシカルボニル基、アルコキシカルボニルアルキル基又はアルコキシカルボニルアリル基を示す。R<sub>8</sub>は炭素数1から4の直鎖状又は分岐状アルキル基であり、\*は、不斉炭素を表す。)

### 3. 発明の詳細な説明

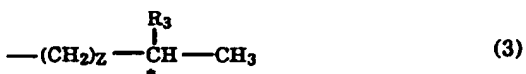
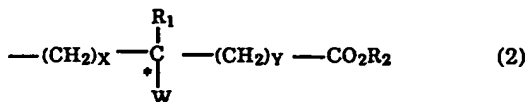
#### (産業上の利用分野)

本発明の化合物は、液晶化合物としての用途が期待できるものである。特に本化合物の如く側鎖に光学活性基を含む物質は、カイラルスメクチック相を示す強誘電性液晶化合物として有用である。

#### (従来技術)

分子内にベンゾイルオキシ基あるいはベンジルオキシ基あるいはフェニルオキシカルボニル基あるいはフェニルオキシカルビニル基を有する光学活性な安息香酸エステル類およびフェニルエーテル類の中でその側鎖に光学活性なアルキル基を有する化合物は公知である。(例えば、

ある。Aは-CO<sub>2</sub>-又は-OCO-又は-CH<sub>2</sub>O-又は-OCH<sub>2</sub>-であり、Bは-CO<sub>2</sub>-又は-O-を示す。但し、n=0の場合のみ同時にP=0、A=-CO<sub>2</sub>-である。R\*は式(2)から式(6)で表される光学活性基を示す。)で表される光学活性化合物である。

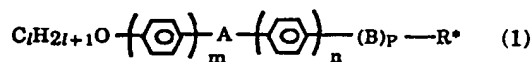


特開昭59-118744、60-32748、60-90290、60-235885、60-149547、61-63633)。

しかしながら本発明のように、アルコキシカルボニル基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、モノ、ジ及びトリフルオロメチル基、アリル基及びアリアル基で置換された光学活性アルキル基を有する化合物は知られていなかった。また、不斉炭素上にフッ素原子が結合したものとして、野平ら(第12回液晶討論会講演予稿集)のモノフルオロアルキル化合物がある。しかしながら本発明のように、不斉炭素上にモノ、ジ及びトリフルオロアルキル基及びアルコキシカルボニル-モノフルオロアルキル基を有する化合物は知られていなかった。

#### (発明の構成)

本発明の化合物は式(1)



(但し、式中lは1から15、mは1又は2、nは0から2、Pは0又は1のそれぞれ独立した整数で

式(1)においてlは1から15までの整数、すなわち炭素数1から15の飽和直鎖状アルキル基である。本化合物で好ましいのは炭素数4から12のアルキル基、すなわちn-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、n-ノニル基、n-デシル基、n-ウンデシル基、n-ドデシル基が好適である。mは1又は2、nは0から2のそれぞれ独立した整数である。Aは-CO<sub>2</sub>-又は-OCO-又は-CH<sub>2</sub>O-又は-OCH<sub>2</sub>-であり、BはCO<sub>2</sub>又は-O-である。但し、n=0の場合のみ同時にPは0、Aは-CO<sub>2</sub>-である。

R\*は、上記の式(2)から式(6)であらわされる光学活性な側鎖を示すが、式(2)において、Xはそれぞれ独立して0又は1、Yはそれぞれ独立して0から3の整数から選ばれる。R<sub>1</sub>は炭素数が1から4の直鎖状又は分岐状アルキル基又はフェニル基であり、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、イソブチル基およびフェニル基が例示される。R<sub>2</sub>は、アルキル基を示し、

メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、1-メチルブチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、2-エチルヘキシル基、2-オクチル基、*n*-オクチル基などの直鎖状又は分枝状のアルキル基が例示できる。分岐状アルキル基において不斉炭素を有するものについては光学活性基も含まれる。

Wは水素原子又はフッ素原子を示すものである。特に好ましいものとしては、Wが水素原子でR<sub>1</sub>がメチル基であってX=Y=0、すなわち1-アルコキシカルボニルエチル基、X=0、Y=1、すなわち3-アルコキシカルボニル-1-メチルエチル基及びX=1、Y=0、すなわち2-アルコキシカルボニルプロピル基を挙げることができ、又Wが水素原子でR<sub>1</sub>がフェニル基であって、X=Y=0、すなわちアルコキシカルボニルベンジル基などが例示できる。更にWがフッ素原子でR<sub>1</sub>がメチル基であって、X=1、Y=0、すな

わち2-フルオロ-2-アルコキシカルボニルプロピル基が好適な例として挙げることができる。式(3)においてZは、0又は1の整数を示し、Z=0は1-置換エチル基であり、Z=1は2-置換プロピル基である。置換基R<sub>3</sub>はヒドロキシル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、又は、フェニル基を示すものである。アルコキシ基としては、炭素数1から10のアルキルオキシ基すなわちメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基、ノニルオキシ基、デシルオキシ基があるいは、ベンジルオキシ基やフェネチルオキシ基で代表されるアラルキルオキシ基が例示できる。ハロゲン原子としては、臭素原子、塩素原子などが好適である。式(4)において、dは0又は1の整数であり、d=0の場合には、2-ヒドロキシ-1-メチルエチル基又は2-アルコキシ-1-メチルエチル基を意味し、d=1の場合は、3-ヒドロキシ-1-メチルプロピル基又は3-アルコキシ-1-メチルプロピル基を

示す。R<sub>4</sub>は水素原子又はメチル基、エチル基、プロピル基などの低級アルキル基であり、R<sub>5</sub>は水素原子あるいは炭素数1から15のアルキル基、すなわち、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基などの直鎖状又は、分枝状アルキル基であり、あるいはベンジル基、フェネチル基などのアラルキル基が好適な例として挙げることができる。R<sub>6</sub>としては、メチル基、エチル基、プロピル基、などの低級アルキル基を例示できる。なおR<sub>4</sub>とR<sub>5</sub>が異なる場合は、これらの置換基を有する炭素は不斉炭素であり、式(4)で表される置換基はダブルカイラルな光学活性基も含まれる。式(5)においてR<sub>7</sub>は、アルキル基、アラルキル基、アリル基、アリール基、アルコキシカルボニル基、アルコキシカルボニルアルキル基又はアルコキシカルボニルアリル基を示すものである。アルキル基としては、炭素数1から15のアルキル基、すなわち、

メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基などの直鎖状又は、分枝状アルキル基が例示でき、アラルキル基としては、ベンジル基、フェネチル基などを挙げることができる。アリル基としては、アリル基、シンナミル基などである。アリール基としては、フェニル基あるいはアルキル基が置換したフェニル基がある。アルコキシカルボニル基の例としては、炭素数1から10のアルコキシカルボニル基、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基、ペンチルオキシカルボニル基、ヘキシルオキシカルボニル基、ヘプチルオキシカルボニル基、オクチルオキシカルボニル基、ノニルオキシカルボニル基あるいはデシルオキシカルボニル基などを挙げることができる。アルコキシカルボニルアルキル基としては上記のアルコキシカルボニル基と同様に炭素数1から10の

アルコキシカルボニル基を持つアルコキシカルボニルメチル基、アルコキシカルボニルエチル基あるいはアルコキシカルボニルプロピル基などである。アルコキシカルボニルアリル基としては、上記のアルコキシカルボニル基と同様に炭素数1から10のアルコキシカルボニル基を持つアルコキシカルボニルアリル基が好適である。式(5)は $f=0$ の場合トリフルオロ基であり、 $f=1$ の場合ジフルオロ基であり、 $f=2$ の場合モノフルオロ基である。式(6)において $R_1$ および $R_2$ は式(2)で規定したとおりであり、 $R_3$ は炭素数1から4のアルキル基を示す。即ち、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、イソブチル基が例示できる。

式(2)から(6)において\*は不斉炭素を意味し、これらの式で表される側鎖はいずれも光学活性体であるが、その絶対構造はR体及びS体いずれの構造も含まれる。また、式(4)および式(6)のように光学活性点が2つある場合、4種類の光学異

性体が存在するが特定の光学異性体に規定するものではない。さらに式(2)から(6)で表される光学活性基の光学純度は望ましくは100パーセントエナンチオエクセスあるいは100パーセントジアステレオエクセスであるが、特にその光学純度を規定するものではない。

式(2)から式(6)の光学活性側鎖は、対応するアルコールから導かれるものであるが、これらの光学活性アルコール類は、いずれも文献既知の化合物である。例えば、式(2)に対応するアルコール類としては、光学活性な乳酸エステル、マンデル酸エステル、 $\beta$ -ヒドロキシイソ酪酸エステル、 $\gamma$ -ヒドロキシ吉草酸エステルあるいは $\delta$ -ヒドロキシヘキサン酸エステルなどである。式(2)において $w$ がフッ素原子である含フッ素アルコール類については、例えば特開昭61-176546の方法に従って得ることができる。式(3)に対応するアルコール類は、例えば光学活性な1,2-プロパンジオール、2-アルコキシプロパノール、2-ハロプロパノール、2-フェニルプロ

パノールあるいはフェネチルアルコールなどが挙げられ、これらは、対応するカルボン酸又は、エステルあるいはケトンの還元により導くこともできる。式(4)に対応する光学活性なアルコール類としては、2,4-ペンタンジオール、4-メチル-2,4-ペンタンジオール及びその4-アルコキシ体などが例示できる。式(5)に対応するアルコールについては例えば、光学活性な1-トリフルオロメチルヘプタノール、1-トリフルオロメチルノニルアルコール、 $\beta$ -ヒドロキシ- $\beta$ -トリフルオロメチルプロピオン酸エステル、 $\beta$ -トリフルオロメチル- $\beta$ -フェネチルアルコール、1-トリフルオロメチル-3-フェニルプロパノール、5-ヒドロキシ-5-トリフルオロメチル-2-ペンテン酸エステル、1-フェニル-2-モノフルオロエチルアルコール、1-ジフルオロメチルペンタノールおよび1-ジフルオロメチルノニルアルコールを挙げることができる。また、式(6)に対応するアルコールとしては、光学活性な2-フルオロ-3-ヒドロキシ-2-メチル吉草酸エステル、3-ヒドロキシ-

3-フルオロ-2,4-ジメチル吉草酸エステルを例示することができる。式(5)、式(6)および式(2)で示すような含フッ素アルコール類は、下記の1)~7)に示す方法で合成することができる。

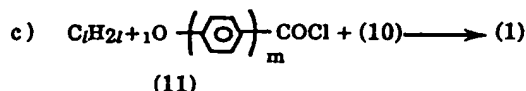
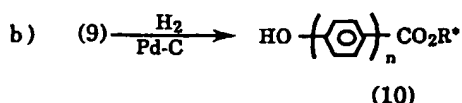
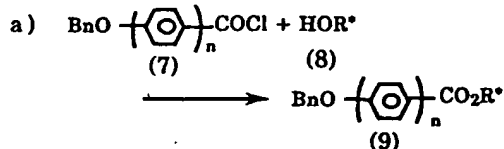
- 1) 油化学 35,608(1986)
- 2) 日本化学会誌1363(1983)
- 3) 日本化学会誌2126(1985)
- 4) ケミストリーレター chem.Let.,237(1983)
- 5) ジャーナル オブ オーガニック ケミストリー J.Org.chem.,51,1003(1986)
- 6) J.Org.chem.,51,2975(1986)
- 7) 日本化学会 第54回春季年回講演予稿集 II,3III O16,1350(1987)

#### (一般的合成法)

本発明の化合物(1)は次に示す方法により製造することができる。以下反応式で例示するが、式中 $l, m, n, p, A, B, R^*$ は式(1)で規定したものと同様である。

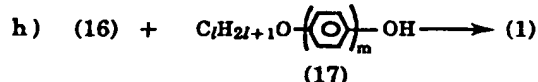
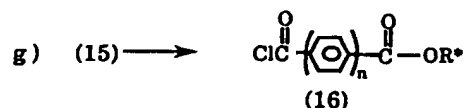
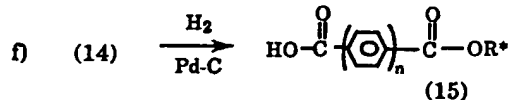
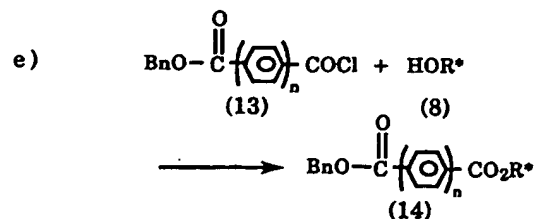
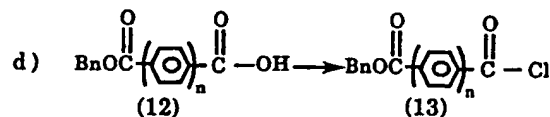
尚、構造式で表した化合物の下段に記載した( )の番号は上段の化合物を表す。

1) A=-CO<sub>2</sub>-, B=-CO<sub>2</sub>-, P=1の場合



反応工程a)はピリジン、トリエチルアミンなどの有機塩基の存在下でマイナス20°Cからプラス50°Cの反応温度で実施できる。反応工程b)は脱ベンジル工程であるが公知の方法に従って例えばパラジウム-チャコール触媒下常圧水添により容易に実施することができる。又、反応工程c)は反応工程a)と同様の方法により化合物(10)と化合物(11)の化合物と反応させ、本発明の目的化合物である式(1)に導くことができる。

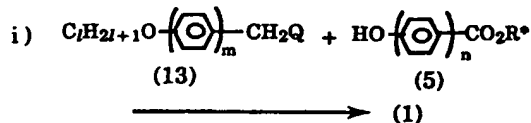
2) A=-OCO-, B=CO<sub>2</sub>-, P=1の場合



反応工程d)はジカルボン酸モノベンジルエステル(12)にチオニルハライドあるいはオギザリルハライドあるいはハロゲン化リンを作用させることにより酸ハライド(13)を得ることがで

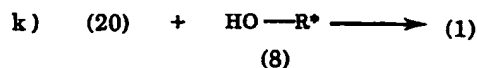
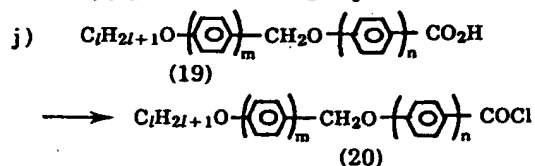
きる。反応工程e)及びh)は反応工程a)と同様であり、反応工程f)は反応工程b)と同様である。更に反応工程g)は反応工程d)と同様の方法で酸ハライド(16)に導かれる。

3) A=-CH<sub>2</sub>O-, B=-CO<sub>2</sub>-, P=1の場合



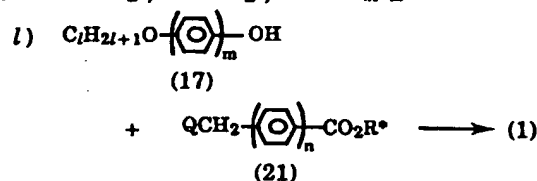
(式中Qはハロゲン原子又はp-トルエンスルホン基、メタンスルホン基、メタンスルホン基である。)

反応工程i)はa) b)の方法により得られる化合物(10)にアルカリ金属ヒドリドあるいは水酸化ナトリウムあるいは水酸化カリウムで代表される塩基を作用させた後、化合物(18)を加えることにより実施することができる。



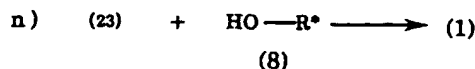
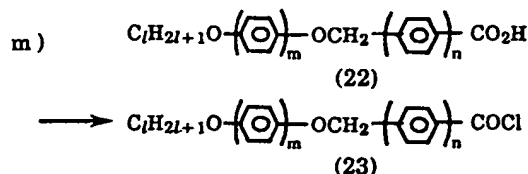
又別法として式j) k)に示すように、化合物(14)にチオニルハライドあるいはオギザリルハライドあるいはハロゲン化リンを作用させ酸ハライド(20)とした後、反応工程a)と同様の処理k)により式(1)が合成できる。

4) A=-OCH<sub>2</sub>-, B=-CO<sub>2</sub>-, P=1の場合



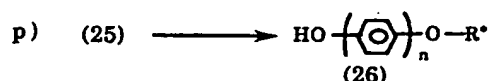
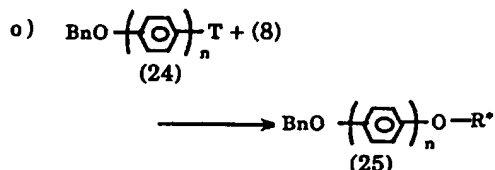
(式中Qはハロゲン原子又はp-トルエンスルホン基、メタンスルホン基、メタンスルホン基である。)

反応工程l)はi)と同様、アルカリ金属ヒドリド、水酸化ナトリウムあるいは水酸化カリウムで代表される塩基を存在させることにより実施できる。



又別法として、式 m) n) に示すような方法により式(1)を合成することができる。反応工程 m) は j) と同様の方法で実施でき、n) は a) と同様の方法により実施される。

5) A = -CO<sub>2</sub>-, B = -O-, P = 1 の場合

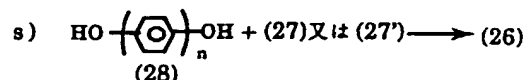
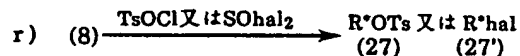


(式中、T はヨードニウムハライドを示す。)

的の絶対構造に応じて反応を選択することができる。トシル化反応では、不活性溶媒の存在下又は不存在下トリエチルアミンやピリジン等の有機塩基の存在下で実施でき、ハロゲン化反応においては、有機塩基在下にチオニルハライドと反応させ、ハロスルホネートとした後、熱分解によりハロゲン化物(27')に導かれる。反応工程 s) は化合物(27)又は化合物(27')を用いて化合物(28)のモノアルキル化反応である。この反応においては、化合物(28)に対し等モルか僅かに過剰の化合物(27)又は化合物(27')を用い、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、水酸化カリウム又は水酸化ナトリウムなどの無機塩基存在下で実施する。本反応においてビス置換体の副生が避けたいが、その改良法として下記の反応を用いてもよい。

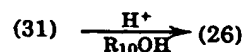
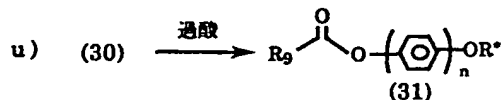
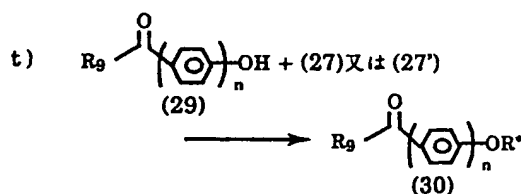
以下余白

反応工程 o) は、光学活性アルコール(8)に塩基を作用させ光学活性アルコラートとしたのち化合物(24)を作用させることにより化合物(25)が得られる。化合物(25)をPd-c触媒下で水添することにより化合物(26)が得られる反応工程 q) は c) と同様である。



(式中、TsOCl は P-トルエンスルホニルクロリドであり、SOhal<sub>2</sub> はチオニルハライドである。)

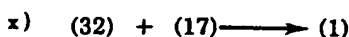
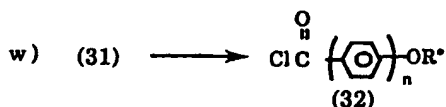
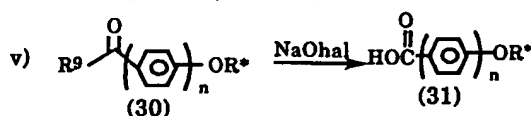
化合物(26)を合成する別法として反応工程 r), s) が考えられる。反応工程 r) は、光学活性アルコール(8)にトシルクロライドあるいはチオニルハライドを作用させOH基を脱離しやすい官能基へ変換させる工程である。この場合化合物(8)のOH基が不斉炭素と結合しているときは、トシル化反応では立体を保持し、ハロゲン化反応では立体の反転がおこるので、それぞれの目



(式中R<sub>9</sub>, R<sub>10</sub>は、水素原子又は、低級アルキル基を示す。)

反応工程 t) は、反応工程 r) と同様の条件下で化合物(29)と化合物(27)又は化合物(27')を反応させ、得られた化合物(30)を用いて反応工程 u) でいわゆるバイアービリガー反応によりアシル基をアシルオキシ基とした後、加溶媒分解を行うことによりビス置換体の含まない化合物(26)を得ることができる。

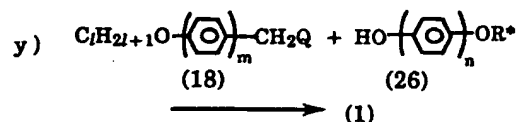
6) A=-OCO-, B=-O-, P=1の場合



(式中NaOhalはナトリウムハイポハライドである。)

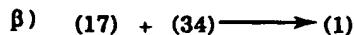
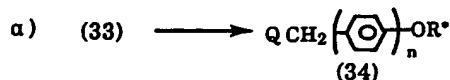
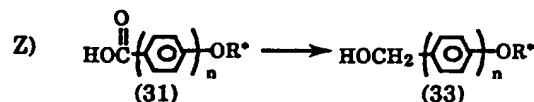
反応工程v)では化合物(30)をハイポハライドにより酸化しカルボン酸に導く。ハイポハライドとしてはハイポクロリド、ハイポブロミドが好ましい。化合物(31)を反応工程d)と同様にチオニルハライドあるいはオザギリルハライドあるいはハロゲン化リンにより酸ハライド化合物(32)に変換し、化合物(32)と化合物(17)から反応工程c)と同様の方法を実施することにより化合物(1)を得ることができる。

7) A=-CH<sub>2</sub>O-, B=-O-, P=1の場合



化合物(18)及び化合物(21)の縮合反応は反応工程i)と同様塩基存在下で実施できる。

8) A=-OCH<sub>2</sub>-, B=-O-, P=1の場合

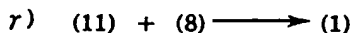


(式中Qはp-トルエンスルホニルオキシ基、メタンスルホニルオキシ基、あるいはハロゲン原子を示す。)

反応工程z)は、化合物(31)を常法によりリチウムアルミニウムハイドライドで還元し、カルボン酸を対応するアルコールに変換する工程である。反応工程a)では水酸基を脱離基Qに変換

し続いて反応工程β)で、d)と同様にして目的物(1)に導くことができる。

9) A=CO<sub>2</sub>, P=O, n=0の場合



反応工程r)は反応工程a)と同様の方法により実施することができる。

(化合物の例示)

本発明に関する光学活性化合物群としては、以下のものが例示できる。

- 4-アルコキシ安息香酸エステル
- 4-(4-アルコキシフェニル)安息香酸エステル
- 4-(4-アルコキシベンゾイルオキシ)安息香酸エステル
- 4-(4-アルコキシベンゾイルオキシ)フェニルエーテル
- 4-アルコキシ-4'-ビフェニルカルボン酸P-アルコキシカルボニルフェニルエステル
- 4-アルコキシ-4'-ビフェニルカルボン酸-P-アルコキシフェニルエステル

4-アルコキシ安息香酸4'-アルコシカルボニル-4-ビフェニルエステル

4-アルコキシ安息香酸4'-アルコキシ-4-ビフェニルエステル

4-(4-アルコキシフェニルカルビニルオキシ)安息香酸エステル

4-(4-アルコキシフェニルオキシカルビニル)安息香酸エステル

4-(4-アルコキシフェニルカルビニルオキシ)フェニルエーテル

4-(4-アルコキシフェニルキシカルビニル)フェニルエーテル

4-(4-アルコキシフェニルカルビニルオキシ)安息香酸エステル

4-(4-アルコキシビフェニルオキシカルビニル)安息香酸エステル

4-(4-アルコキシビフェニルカルビニルオキシ)フェニルエーテル

4-(4-アルコキシビフェニルオキシカルビニル)フェニルエーテル

4-(4-アルコキシフェニルカルビニルオキシ)ビフェニルカルボン酸エステル

4-(4-アルコキシフェニルオキシカルビニル)ビフェニルカルボン酸エステル

4-(4-アルコキシフェニルカルビニルオキシ)ビフェニルエーテル

4-(4-アルコキシフェニルオキシカルビニル)ビフェニルエーテル

4-(4-アルコキシフェノキシカルボニル)安息香酸エステル

4-(4-アルコキシフェノキシカルボニル)フェニルエーテル

4-(4-アルコキシビフェニルオキシカルボニル)安息香酸エステル

4-(4-アルコキシビフェニルオキシカルボニル)フェニルエーテル

4-(4-アルコキシフェノキシカルボニル)ビフェニルカルボン酸エステル

4-(4-アルコキシフェノキシカルボニル)ビフェニルエーテル

ベンジルオキシ安息香酸クロリド(16.2ミリモル)と(S)-乳酸メチル(15.3ミリモル)を無水のピリジン(47.3ミリリットル)に溶解し、氷冷下で約4時間攪はんした。この反応液を水(47ミリリットル)に注ぎ次いで100ミリリットルのエーテルで抽出した。エーテル層を5%塩酸水溶液(50ミリリットル)で3回洗浄し、更に水で2回洗浄しエーテル溶液を無水硫酸ナトリウムで乾燥した。エーテルを留去した後、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィに付し(S)-(+)-4-ベンジルオキシ安息香酸1-メトキシカルボニルエチルを得た。

上記化合物(12.9ミリモル)のエタノール(67ミリリットル)溶液に5%パラジウム-チャコール(1.23グラム)を添加した後、常温、常圧で水素雰囲気下10時間攪はんした。反応液から不溶物をろ別し、溶媒を除去して得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し(S)-(+)-4-ヒドロキシ安息香酸1-メトキシカルボニルエチルを得た。4-n-デシルオキシ安息香酸クロリ

(発明の効果)

以上のようにして得られた本発明の化合物は化合物中に光学活性残基を有しておりカイラルスメクチック相を示す液晶化合物として有望である。特に本発明の化合物は表2にて示したように極めて大きな自発分極を持つ強誘電性液晶化合物となる。これらの強誘電性液晶は従来のネマチック液晶に比し高速応答性が有ることが知られており液晶テレビ等のディスプレイ用や液晶プリンター用として利用できるものである。また、このような光学活性を有することは非線形光学効果、旋光性を利用する電気光学素子等種々の光機能材料として応用できることを意味する。

#### 実施例1

[(S)-(+)-4-(4-デシルオキシベンゾイルオキシ)安息香酸1-メトキシカルボニルエチル((1)式に於て $l=10, m=n=1, A=CO_2, B=CO_2, P=1$ )の製造法。]

ド(7.7ミリモル)と上記化合物(8.1ミリモル)を無水のピリジン(25ミリリットル)に溶解し、氷冷下で約4時間攪はんした。この反応液を水(25ミリリットル)に注ぎ次いで100ミリリットルのエーテルで抽出した。エーテル層を5%塩酸水溶液(50ミリリットル)で3回洗浄し、更に水で2回洗浄しエーテル溶液を無水硫酸ナトリウムで乾燥した。エーテルを留去し得られた無色結晶をエタノール-n-ヘキサン混合液から、次いでエタノールから再結晶し標記の(S)-(+)-4-(4-デシルオキシベンゾイルオキシ)安息香酸1-メトキシカルボニルエチルを得た。

NMRスペクトル( $CDCl_3$ , ppm);

0.65-1.05(m, 3H), 1.05-2.10(m, 16H), 2.10(m, 16H), 1.60(d, 3H), 3.73(s, 3H), 4.00(t, 2H), 5.30(q, 1H), 6.90(d, 2H), 7.25(d, 2H), 8.05(d, 2H), 8.18(d, 2H)

IRスペクトル(KBrディスク,  $cm^{-1}$ );

1770, 1740, 1610, 1270



比旋光度 $[\alpha]_D^{25} + 14.2^\circ (c=2.345, \text{CHCl}_3)$

#### 実施例2

[(S)-(-)-2-[(4-オクチルオキシベンゾイルオキシ)フェノキシ]プロピオン酸メチル((1)式において $l=8, m=n=1, A=\text{CO}_2, B=\text{O}, P=1$ )の製造法。]

4-ヒドロキシアセトフェノン10g(73.5ミリモル)、(R)-(-)-2-トシルオキシプロピオン酸メチル26g(80.8ミリモル)、炭酸カリウム5.9g(98.5ミリモル)を300mlのジメチルホルムアミドに加え、98°Cで6時間加熱した。反応終了後、1リットルの水を加えた後、350mlのベンゼンで2回抽出した。500mlの水で洗浄後、ベンゼンを減圧留去し、残渣をカラムクロマトグラフィーに付し、15gの(S)-2-(4-アセチルフェノキシ)プロピオン酸メチルを得た。上記化合物を230mlのクロロホルムに溶解し、17.5g(102ミリモル)のm-クロロ-過安息香酸を添加し、室温で、一昼夜放置した。析出した結晶をろ別後、ろ液をチオ硫酸

ナトリウム水溶液で次いで重炭酸ナトリウム溶液で洗浄し、最後に水洗いした。クロロホルム溶液を無水硫酸ナトリウムで乾燥後、溶媒を除去し、16.7gの(S)-2-(4-アセトキシフェノキシ)プロピオン酸メチルを得た。上記化合物を400mlのメタノールに溶解し、数滴の濃硫酸を加えた後、6時間加熱還流した。メタノールを除去後、ベンゼンを加え、重炭酸ナトリウム水溶液、次いで飽和食塩水で洗浄した。溶媒を除去し、残渣を蒸留して、11gの(S)-2-(4-ヒドロキシフェノキシ)プロピオン酸メチルを得た。

$[\alpha]_D^{25} - 26^\circ (C=1.162, \text{CHCl}_3)$

氷冷下、上記化合物2g(10.2ミリモル)を2.90g(10.8ミリモル)の4-n-オクチルオキシ安息香酸クロリドのピリジン溶液30mlに滴下し、0°Cを保ち3時間反応した。反応液に水を加え、エーテル抽出を行った後、溶媒を除去した。得られた残渣をカラムクロマトグラフィーに付

し、更にヘキサンから再結晶して2gの標記の(S)-(-)-2-[(4-オクチルオキシベンゾイルオキシ)フェノキシ]プロピオン酸メチルを得た。

NMRスペクトル( $\text{CDCl}_3$ , ppm);

0.70~2.10(m, 15H), 1.60(d, 3H), 3.80(s, 3H) 3.94(t, 2H), 4.68(q, 1H), 6.70~7.15(m, 6H) 8.00(d, 2H)

IRスペクトル(KBrディスク,  $\text{cm}^{-1}$ );

1760, 1735, 1610, 1510, 1191

比旋光度 $[\alpha]_D^{25} - 14.7^\circ (c=1.323, \text{CHCl}_3)$

#### 実施例3

[(+)-4-(4-n-オクチルオキシフェニル)安息香酸1-トリフルオロメチル-3-フェニルプロピル((1)式において $l=8, m=2, n=0, A=\text{CO}_2, P=0$ )の製造法。]

4-(4-n-オクチルオキシフェニル)安息香酸クロリド0.4g(1.2ミリモル)と(+)-1-トリフルオロメチル-3-フェニルプロパノール0.17g(0.9ミリモル)を5mlのピリジンに加え、室温で一昼夜放置した。反応液に水を加え、エーテル抽出し、抽

出液を1N塩酸、飽和重炭酸ナトリウム液、次いで飽和食塩水で洗浄した後、溶媒を除去した。残渣をカラムクロマトグラフィーに付し、標記の(+)-4-(4-n-オクチルオキシフェニル)安息香酸1-トリフルオロメチル-3-フェニルプロピル0.4gを得た。

NMRスペクトル( $\text{CDCl}_3$ , ppm)

0.7~3.0(m, 19H), 3.98(t, 2H), 5.58(q, 1H), 6.8~8.2(m, 13H)

IRスペクトル(KBrディスク)

1734, 1606, 1500, 1255

比旋光度 $[\alpha]_D^{25} + 60.3^\circ (c=0.951, \text{CHCl}_3)$

#### 実施例4

[(R)-p-(4'-オクチルオキシ-4-ビフェニルカルビニルオキシ)-安息香酸1-メトキシカルボニルエチル((1)式において $l=8, m=2, n=1, A=\text{CH}_2\text{O}, B=\text{CO}_2, P=1$ )の製造法。]

4'-オクチルオキシ-4-ビフェニルカルボン酸をTHF中水素化リチウムアルミニウムで還元して得られる4'-オクチルオキシ-4-ヒドロキシメチル

ビフェニル13.0グラム(43.7ミリモル)に塩化チオニル23ミリリットルを加え、50°Cで30分攪はんした。減圧下過剰の塩化チオニルを留去し、エタノールより再結して、4'-オクチルオキシ-4-クロロメチルビフェニル10.0グラム(73.0パーセント)を得た。更に水素化ナトリウム0.76グラム(19.0ミリモル)を乾燥ジメトキシエタン(40ミリリットル)に懸濁し、氷冷下でp-ヒドロキシ安息香酸メチル2.9グラム(19.1ミリモル)を加えた後、4'-オクチルオキシ-4-クロロメチルビフェニル5.0グラム(15.9ミリモル)及びジメチルスルホキシド40ミリリットルを加え加熱還流下1時間攪はんした。反応液を酸性化した後エーテル抽出を行い、乾燥後エーテルを減圧留去し更にエタノールから再結晶することによりp-(4'-オクチルオキシ-4-ビフェニルカルビニルオキシ)-安息香酸メチル6.0グラム(88パーセント)を得た。更にこのものにエタノール(60ミリリットル)とジメチルスルホキシド(60ミリリットル)の混合溶液中1N水酸化ナトリウム(60ミリリットル)を加

熱還流下4時間作用させた。反応液を酸性化した後析出したp-(4'-オクチルオキシ-4-ビフェニルカルビニルオキシ)-安息香酸の結晶をろ別した。結晶は水洗後減圧下乾燥することにより目的物が4.67グラム(80.5パーセント)得られた。上記化合物1.0グラム(2.4ミリモル)をクロロホルム(10ミリリットル)に懸濁させた後、触媒量のジメチルホルムアミドの存在下、塩化チオニル(10ミリリットル)を加熱還流下30分間作用させた。過剰の塩化チオニル減圧留去することによりp-(4'-オクチルオキシビフェニルカルビニルオキシ)-安息香酸クロリドの粗製物を得た。この様にして得られたp-(4'-オクチルオキシ-4-ビフェニルカルビニルオキシ)-安息香酸クロリド580ミリグラム(1.33ミリモル)とD-乳酸メチル150ミリグラム(1.44ミリモル)をピリジン(5ミリリットル)中で反応させ目的の(R)-p-(4'-オクチルオキシ-4-ビフェニルカルビニルオキシ)-安息香酸1-メトキシカルボニルエチルが480ミリグラム(71.6パーセント)得られた。

NMRスペクトル(CDCI<sub>3</sub>, ppm);

0.6~2.0(m,18H), 3.65(s,3H), 3.90(t,2H), 4.96  
23(q,1H), 6.7~8.1(m,12H)

IRスペクトル(KBrディスク, cm<sup>-1</sup>);

1760, 1720, 1610, 1260

比旋光度 [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> -17.5°(C=0.794, CHCl<sub>3</sub>)

#### 実施例 5

[(R)-p-(4'-オクチルオキシ-4-ビフェニルカルビニルオキシ)-安息香酸1-メチル-2-ブチルオキシエチル((1)式においてl=8, m=2, n=1, A=CH<sub>2</sub>O, B=CO<sub>2</sub>, P=1)の製造法。]

水素化ナトリウム180ミリグラム(4.50ミリモル)をテトラヒドロフラン(10ミリリットル)に懸濁させ(R)-1-ブチルオキシ-2-プロパノール600ミリグラム(4.54ミリモル)のテトラヒドロフラン(2ミリリットル)溶液を0°Cで滴下し、更にベンジルオキシ安息香酸クロリド1.33グラム(5.40ミリモル)を加え、室温下で約4時間攪はんした。この反応液を1規定塩酸に注ぎ酸性化した後、エーテルで抽出した。乾燥後、エーテルを減圧

留去した後、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、(R)-p-ベンジルオキシ安息香酸1-メチル-2-ブチルオキシエチルを690ミリグラム(2.02ミリモル)を得た。上記化合物690ミリグラム(2.02ミリモル)のエタノール(20ミリリットル)溶液に5パーセント-パラジウム-チャコール(70ミリグラム)を添加した後、水素雰囲気下10時間攪はんした。反応液から不溶物をろ別し、溶媒を留去して得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、(R)-p-ヒドロキシ安息香酸1-メチル-2-ブチルオキシエチル483ミリグラム(1.92ミリモル)を得た。水素化ナトリウム40ミリグラム(1.0ミリモル)をテトラヒドロフラン(10ミリリットル)に懸濁し、(R)-p-ヒドロキシ安息香酸1-メチル-2-ブチルオキシエチル190ミリグラム(0.72ミリモル)のテトラヒドロフラン(2ミリリットル)溶液を0°Cで滴下し、更に4'-オクチルオキシ-4-クロロメチルビフェニル230ミリグラム(0.73ミリモル)及びジメチルスルホキシド(12ミリリットル)を加え、

室温下5時間攪はんした。1規定塩酸で反応溶液を酸性化した後クロロホルム抽出した。抽出液は乾燥後減圧下、クロロホルムを留去し、続いて、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製することにより目的の(R)-p-(4'-オクチルオキシ-4-ビフェニルカルビニルオキシ)-安息香酸1-メチル-2-ブチルオキシエチルを187ミリグラム(49パーセント)を得た。

NMRスペクトル(CDCI<sub>3</sub>, ppm);

0.7~2.1(m, 27H), 3.3~3.7(m, 4H), 3.97(t, 2H),

5.09(s, 2H), 5.0~5.5(m, 1H), 6.9~8.2(m, 12H)

IRスペクトル(KBrディスク, cm<sup>-1</sup>);

1710, 1610, 1170

比旋光度  $[\alpha]_D^{25} -13.3^\circ (C=1.731, \text{CHCl}_3)$

#### 実施例 6

[(S)-4'-(p-オクチルオキシベンジルオキシ)-4-ビフェニルカルボン酸1-メチル-2-メトキシカルボニルエチル、((1)式に於て、 $l=8, m=1, n=2, A=\text{CH}_2\text{O}, B=\text{CO}_2, P=1$ )の製造法。]

54ミリグラム(1.35ミリモル)をテトラヒドロフラン(10ミリリットル)に懸濁し、(S)-4'-ヒドロキシ-4-ビフェニルカルボン酸1-メチル-2-メトキシカルボニルエチル410ミリグラム(1.24ミリモル)のテトラヒドロフラン(2ミリリットル)溶液を0°Cで滴下した。更にp-オクチルオキシベンジルクロリド320ミリグラム(1.26ミリモル)及びジメチルスルホキシド(12ミリリットル)を加え、室温下で5時間攪はんした。1規定塩酸で反応溶液を酸性化した後、クロロホルム抽出した。抽出液は乾燥後、減圧下溶媒留去した後、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製することにより目的の(S)-4'-(p-オクチルオキシベンジルオキシ)-4-ビフェニルカルボン酸1-メチル-2-メトキシカルボニルエチルを210ミリグラム(31パーセント)得た。

NMR スペクトル(CDCI<sub>3</sub>, ppm);

0.6~2.1(m, 15H), 1.43(d,  $J=6\text{Hz}$ , 3H),

2.68(d, 2H), 3.62(s, 3H), 3.91(t, 2H), 4.98(s, 2H),

5.47(q,  $J=6\text{Hz}$ , 1H),

ピリジン中、氷冷下でベンシルオキシビフェニルカルボン酸クロリド930ミリグラム(2.75ミリモル)に(S)-ヒドロキシ酪酸メチル250ミリグラム(2.12ミリモル)を加え、室温下で4時間攪はんした。この反応液を1規定塩酸に注ぎ、酸性化した後、エーテル抽出し、乾燥後、エーテルを減圧留去した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製することにより、(S)-4'-ベンジルオキシ-4-ビフェニルカルボン酸1-メチル-2-メトキシカルボニルエチル440ミリグラム(1.05ミリモル)を得た。上記化合物440ミリグラム(1.05ミリモル)のエタノール(20ミリリットル)溶液に5パーセント-パラジウム-チャコール(50ミリグラム)を添加した後、水素雰囲気下10時間攪はんした。反応液から不溶物をろ別し、溶媒を留去して得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、(S)-4'-ヒドロキシ-4-ビフェニルカルボン酸1-メチル-2-メトキシカルボニルエチル320ミリグラム(0.97ミリモル)を得た。水素化ナトリウム

IRスペクトル(KBrディスク, cm<sup>-1</sup>);

1740, 1720, 1610, 1190

比旋光度  $[\alpha]_D^{25} -15.5^\circ (C=0.291, \text{CHCl}_3)$

#### 実施例 7

[(S)-p-(4'-オクチルオキシ-4-ビフェニルオキシカルビニル)安息香酸1-メチル-2-メトキシカルボニルエチル((1)式に於て $l=8, m=2, n=1, A=\text{OCH}_2, B=\text{CO}_2, P=1$ )の製造法。]

(S)-3-ヒドロキシ酪酸メチル1.18グラム(10.0ミリモル)にトルエン中でp-プロモ安息香酸プロミド2.78グラム(10.0ミリモル)を12時間反応させた。反応液を水洗し、トルエンを減圧留去することにより得られる残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、(S)-p-プロモメチル安息香酸1-メチル-2-メトキシカルボニルエチルを2.27グラム(7.2ミリモル)得た。

乾燥テトラヒドロフラン(12ミリリットル)中で4'-オクチルオキシ-4-ビフェノール470ミリグラム(1.58ミリモル)に水素化ナトリウム63ミリグラム(1.58ミリモル)を0°Cで作用させた後、

(S)-p-ブロモメチル安息香酸1-メチル-2-メトキシカルボニルエチル600ミリグラム(1.90ミリモル)及びジメチルスルホキシド(12ミリリットル)を加え、室温下で5時間攪はんした。1規定塩酸で反応溶液を酸性化し、クロロホルム抽出した。抽出液は、乾燥後、減圧下で溶媒を留去した後、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製することにより、目的の(S)-p-(4'-オクチルオキシ-4-ビフェニルオキシカルビニル)安息香酸1-メチル-2-メトキシカルボニルエチルを350ミリグラム(42パーセント)得た。

NMRスペクトル(CDCI<sub>3</sub>,ppm);

0.7~2.1(m,15H), 1.43(d,3H), 2.70(d,d,2H), 3.63(s,3H), 3.93(t,2H), 5.07(s,2H), 5.48(m,1H), 6.5~8.1(m,12H)

IRスペクトル(KBrディスク, cm<sup>-1</sup>);

1740, 1210, 1608, 1190

比旋光度 [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> -15.3°(C=0.291, CHCl<sub>3</sub>)

#### 実施例 8

NMRスペクトル(CDCI<sub>3</sub>,ppm);

0.7~2.1(m,18H), 3.66(s,3H), 3.91(t,2H), 4.60(q,1H), 4.93(s,2H), 6.7~7.8(m,12H)

IRスペクトル(KBrディスク, cm<sup>-1</sup>);

1750, 1510, 1218

比旋光度 [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> +4.3°(C=0.950, CHCl<sub>3</sub>)

#### 実施例 9

4-n-オクチルオキシ-4'-ビフェニルカルボン酸 p-(1-トリフルオロメチルヘプチルオキシカルボニル)フェニルエステル[一般式(1)において、 $l=8, m=2, n=1, A=CO_2, B=CO_2, p=1$ ]

ベンジルオキシ安息香酸クロリド(432ミリグラム)と(R)-1,1,1-トリフルオロ-2-オクタノール(212ミリグラム)を無水ピリジン(2ミリリットル)に溶解し、室温下で5時間攪はんした。この反応液を水に注ぎ反応を停止しエーテル抽出した。エーテル層を5%塩酸水溶液及び水で洗浄した後、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。エーテルを留去した後残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、(R)-p-ベンジルオキシ安

息香酸1-トリフルオロメチルヘプチルエステル(429ミリグラム)を得た。上記化合物(253ミリグラム)のエタノール溶液に5%パラジウム-チャコール(40ミリグラム)添加した後、水素雰囲気下で12時間攪はんした。パラジウム-チャコールをろ別した後、溶媒を除去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、(R)-p-ヒドロキシ安息香酸1-トリフルオロメチルヘプチルエステル(172ミリグラム)を得た。4-n-オクチルオキシ-4'-ビフェニルカルボン酸クロリド(660ミリグラム)と上記化合物(295ミリグラム)をピリジン(3ミリリットル)に溶解し、室温下で23時間攪はんした。この反応液を水に注ぎ反応を停止し、エーテル抽出した。エーテル層は5%塩酸水溶液及び水で洗浄し、乾燥(Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)後カラムクロマトグラフィーで精製することにより、目的の4-n-オクチルオキシ-4'-ビフェニルカルボン酸 p-(1-トリフルオロメチルヘプチルオキシカルボニル)フェニルエステル(542ミリグラム)を得た。

水素化ナトリウム270ミリグラム(6.75ミリモル)をテトラヒドロフラン(10ミリリットル)にけんだくし、(R)-p-ヒドロキシフェノキシプロピオン酸メチル1.30グラム(6.63ミリモル)のテトラヒドロフラン(2ミリリットル)溶液を0°Cで滴下した。更に4'-オクチルオキシ-4-クロロメチルビフェニル2.10グラム(6.66ミリモル)及びジメチルスルホキシド(12ミリリットル)を加え、室温下で5時間攪はんした。1規定塩酸で反応溶液を酸性化した後、クロロホルム抽出を行った。抽出液は、乾燥後、減圧下で溶媒を留去した後、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製することにより、目的の(R)-2-[4-(4'-オクチルオキシ-4-ビフェニルカルビニルオキシ)-フェノキシ]プロピオン酸メチルを2.23グラム(71パーセント)得た。

息香酸1-トリフルオロメチルヘプチルエステル(429ミリグラム)を得た。上記化合物(253ミリグラム)のエタノール溶液に5%パラジウム-チャコール(40ミリグラム)添加した後、水素雰囲気下で12時間攪はんした。パラジウム-チャコールをろ別した後、溶媒を除去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、(R)-p-ヒドロキシ安息香酸1-トリフルオロメチルヘプチルエステル(172ミリグラム)を得た。4-n-オクチルオキシ-4'-ビフェニルカルボン酸クロリド(660ミリグラム)と上記化合物(295ミリグラム)をピリジン(3ミリリットル)に溶解し、室温下で23時間攪はんした。この反応液を水に注ぎ反応を停止し、エーテル抽出した。エーテル層は5%塩酸水溶液及び水で洗浄し、乾燥(Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)後カラムクロマトグラフィーで精製することにより、目的の4-n-オクチルオキシ-4'-ビフェニルカルボン酸 p-(1-トリフルオロメチルヘプチルオキシカルボニル)フェニルエステル(542ミリグラム)を得た。

NMRスペクトル(CDCl<sub>3</sub>, ppm);

0.6~2.1(m, 28H), 3.93(t, 2H), 5.20~5.82(m, 1H),  
6.7~8.3(12H)

IRスペクトル(KBrディスク, cm<sup>-1</sup>); 1740, 1605,  
1510, 1265

比旋光度 $[\alpha]_D^{25} + 23.4$  (C=0.900, CHCl<sub>3</sub>)

#### 実施例 10

p-n-オクチルオキシ安息香酸 4'-(1-トリフルオロメチルヘプチルオキシカルボニル)-4-ビフェニルエステル[一般式(1)において  $l=8, m=1, n=2, A=CO_2, B=CO_2, p=1$ ]

4'-ベンジルオキシ-4-ビフェニルカルボン酸クロリド(503ミリグラム)と光学純度74%エナンチオエクセスの(R)-1,1,1-トリフルオロ-2-オクタノール(190ミリグラム)をピリジン中(2ミリリットル)40時間作用させた。エーテル抽出し、5%塩酸水溶液及び水洗、乾燥後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製することにより、(R)-4'-ベンジルオキシ-4-ビフェニルカルボン酸1-トリフルオロメチルヘプチルエステル

1740, 1728, 1610, 1510, 1285, 1264

比旋光度 $[\alpha]_D^{25} + 31.4$  (C=0.972, CHCl<sub>3</sub>)

#### 実施例 11

(R)-p-(4'-オクチルオキシ-4-ビフェニルオキシカルボニル)-安息香酸 1-トリフルオロメチルヘプチルエステル[一般式(1)において  $l=8, m=2, n=1, A=OCO, B=CO_2, p=1$ ]

テレフタル酸モノベンジルエステルにオキザリルクロリドを作用させて得られる酸クロリド(420ミリグラム)と(R)-1,1,1-トリフルオロ-2-オクタノール(135ミリグラム)をピリジン中(2.5ミリリットル)に溶解し室温下で23時間攪はんした。常法に従い単離精製することにより、p-ベンジルオキシカルボニル安息香酸 1-トリフルオロメチルヘプチル(275ミリグラム)を得た。更にこのものをエタノール中5%パラジウム-チャコール触媒下で水添し、p-(1-トリフルオロメチルヘプチルオキシカルボニル)-安息香酸(215ミリグラム)を得た。更に上記化合物(210ミリグラム)にオキザリルクロリド(1ミリリットル)をトルエン

(429ミリグラム)を得た。上記化合物(429ミリグラム)をエタノール中、5%パラジウム-チャコールの触媒により水添し、常法に従い、単離精製することにより、4'-ヒドロキシ-4-ビフェニルカルボン酸 1-トリフルオロメチルヘプチルエステル(323ミリグラム)を得た。

更にこのものとp-オクチルオキシ安息香酸クロリド(340ミリグラム)をピリジン(3ミリリットル)中、23時間作用させた。反応終了後、反応液を水に注ぎ反応を停止させ、エーテル抽出した。エーテル層は5%塩酸水溶液次いで水で洗浄し、乾燥後、カラムクロマトグラフィーで精製することにより、目的のp-n-オクチルオキシ安息香酸 4'-(1-トリフルオロメチルヘプチルオキシカルボニル)-4-ビフェニルエステル(422ミリグラム)を得た。

NMRスペクトル(CDCl<sub>3</sub>, ppm);

6.6~2.1(m, 28H), 3.96(t, 2H), 5.20~5.83(m, 1H),  
6.7~8.2(m, 12H)

IRスペクトル(KBrディスク, cm<sup>-1</sup>);

中100°Cで6時間作用させた。反応終了後過剰のオキザリルクロリドとトルエンを減圧留去し単離することなく続いてピリジン中で20時間4'-オクチルオキシ-4-ビフェノール(228ミリグラム)を作用させた。常法に従い単離精製することにより目的の(R)-p-(4'-オクチルオキシ-4-ビフェニルカルボニル)-安息香酸 1-トリフルオロメチルヘプチルエステル(235ミリグラム)を得た。

NMRスペクトル(CDCl<sub>3</sub>, ppm);

0.6~2.1(m, 28H), 3.78(t, 2H), 5.23~5.83(m, 1H),  
6.7~7.6(m, 8H), 8.13(bs, 4H)

IRスペクトル(KBrディスク, cm<sup>-1</sup>);

1740, 1610, 1503, 1270

比旋光度 $[\alpha]_D^{25} + 26.1$  (C=1.134, CHCl<sub>3</sub>)

#### 実施例 12

(R)-4'-(p-オクチルオキシフェニルオキシカルボニル)-4-ビフェニルカルボン酸 1-トリフルオロメチルヘプチルエステル[一般式(1)において  $l=8, m=1, n=2, A=COC, B=CO_2, p=1$ ]

ビフェニル-4,4'-ジカルボン酸モノベンジルエステルにオギザリルクロリドを作用させて得られる酸クロリド(630ミリグラム)と光学純度84%エナンチオエクセスの(R)-1,1,1-トリフルオロ-2-オクタノール(219ミリグラム)をピリジン(2ミリリットル)に溶解し、室温下で40時間攪はんした。常法に従い単離精製することにより、4'-ベンジルオキシカルボニル-4-ビフェニルカルボン酸 1-トリフルオロメチルヘプチル(450ミリグラム)を得た。このものをエタノールに溶解し、5%パラジウム-チャコール(40ミリグラム)を加え、水素雰囲気下4時間攪はんした。常法に従い単離精製することにより、4'-(1-トリフルオロメチルヘプチルオキシカルボニル)-4-ビフェニルカルボン酸(304ミリグラム)を得た。更に上記化合物(304ミリグラム)とオギザリルクロリド(1ミリリットル)をトルエン中100°Cで、6時間作用させた。反応終了後、過剰のオギザリルクロリドとトルエンを減圧留去し、単離することなく続いてピリジン中で20時間p-オクチルオキシ

フェノール(196ミリグラム)を作用させた。常法に従い単離精製することにより、目的の(R)-4'-(p-オクチルオキシフェニル)-4-ビフェニルカルボン酸 1-トリフルオロメチルヘプチルエステル(299ミリグラム)を得た。

NMRスペクトル(CDCl<sub>3</sub>, ppm);

0.6~2.0(m, 28H), 3.82(t, 2H), 4.97~5.67(m, 1H), 6.68(bs, 4H), 7.0~8.3(m, 8H)

IRスペクトル(KBrディスク, cm<sup>-1</sup>);

1745, 1725, 1597, 1505, 1240, 1190

比旋光度 $[\alpha]_D^{25} +16.6$  (C=1.923, CHCl<sub>3</sub>)

#### 実施例 13

(R)-p-(4'-オクチルオキシ-4-ビフェニルカルボニルオキシ)安息香酸 1-トリフルオロメチルヘプチル(1c)[一般式(1)においてl=8, m=2, n=1, A=CH<sub>2</sub>O, B=CO<sub>2</sub>, p=1]の製造法。]

実施例1において得られるp-ヒドロキシ安息香酸 1-トリフルオロメチルヘプチル(301ミリグラム、1,1,1-トリフルオロ-2-オクタノールは光学純度84%エナンチオエクセスのものを使用し

た。)を、テトラヒドロフラン(7ミリリットル)に懸濁した水素化ナトリウム(31ミリグラム)中に氷冷下で加え、更に4'-オクチルオキシ-4-ビフェニルメチルクロリド(410ミリグラム)及びジメチルスルホキシド(4ミリリットル)を加え室温下24時間攪はんした。5%塩酸水溶液を加え反応を停止し、エーテル抽出を行った。常法に従い単離精製することにより、目的の(R)-p-(4'-オクチル-4-ビフェニルカルビニルキシ)安息香酸 1-トリフルオロメチルヘプチルエステル(528ミリグラム)を得た。

NMRスペクトル(CDCl<sub>3</sub>, ppm);

0.6~2.1(m, 28H), 3.93(t, 2H), 5.07(s, 2H), 5.20~5.80(m, 1H), 6.70~8.20(m, 12H)

IRスペクトル(KBrディスク, cm<sup>-1</sup>);

1735, 1610, 1513, 1292, 1253, 1183

比旋光度 $[\alpha]_D^{25} +33.1$  (C=1.067, CHCl<sub>3</sub>)

#### 実施例 14

[(R)-4'-(p-オクチルオキシベンジルオキシ)-4-ビフェニルカルボン酸 1-トリフルオロメチルヘ

プチルエステル(一般式(1)においてl=8, m=1, n=2, A=CH<sub>2</sub>O, B=CO<sub>2</sub>, p=1)の製造法。]

実施例2において得られる4'-ヒドロキシ-4-ビフェニルカルボン酸 1-トリフルオロメチルヘプチルエステル(315ミリグラム、1,1,1-トリフルオロ-2-オクタノールは光学純度84%エナンチオエクセスのものを使用した。)を、テトラヒドロフラン(7ミリリットル)に懸濁した水素化ナトリウム(26ミリグラム)中に氷冷下で加え、更にp-オクチルオキシベンジルクロリド(200ミリグラム)及びジメチルスルホキシド(4ミリリットル)を加え、室温下24時間攪はんした。常法に従い、単離精製することにより、目的の(R)-4'-(p-オキシルオキシベンジルオキシ)-4-ビフェニルカルボン酸 1-トリフルオロメチルヘプチルエステル(406ミリグラム)を得た。

NMRスペクトル(CDCl<sub>3</sub>, ppm);

0.6~2.1(m, 28H), 3.88(t, 2H), 4.93(s, 2H), 5.20~5.80(m, 1H), 6.7~8.2(m, 12H)

IRスペクトル(KBrディスク, cm<sup>-1</sup>);

1737, 1606, 1506, 1250, 1187

比旋光度 $[\alpha]_D^{25} +38.7$  ( $C=1.027$ ,  $\text{CHCl}_3$ )

## 実施例 15

[(R)-p-(4'-オクチルオキシ-4-ビフェニルオキシカルビニル)-安息香酸 1-トリフルオロメチルヘブチル(1g) (一般式(1)において $l=8$ ,  $m=2$ ,  $n=1$ ,  $A=\text{OCH}_2$ ,  $B=\text{CO}_2$ ,  $p=1$ )の製造法。]

水素化ナトリウム(300ミリグラム)をテトラヒドロフラン(10ミリリットル)に懸濁し、氷冷下で4'-オクチルオキシ-4-ビフェノール(3.49グラム)を加える。更にp-トシルオキシメチル安息香酸メチル(3.81グラム)及びジメチルスルホキシド(10ミリリットル)及びテトラヒドロフラン(10ミリリットル)を加えた後、加熱還流下で6時間攪はんした。5%塩酸水溶液で反応を停止し、エーテル(20ミリリットル)を加えた。この時に生成する沈殿物をろ別し、乾燥することにより、p-(4'-オクチルオキシ-4-ビフェニルカルビニル)-安息香酸メチル(3.68グラム)を得た。このものを1規定水酸化ナトリウム水溶液(50ミリリットル)

ル)とエタノール(50ミリリットル)とジメチルスルホキシド(50ミリリットル)の混合溶媒に溶かし、加熱還流下7時間攪はんした。反応終了後結晶をろ別し、エタノール及び水で洗浄し、結晶を乾燥することにより、p-(4'-オクチルオキシ-4-ビフェニルカルビニル)安息香酸(3.00グラム)を得た。上記化合物(0.98グラム)と、オギザリクロリド(3ミリリットル)をトルエン中 $100^\circ\text{C}$ で6時間作用させた。過剰のオギザリクロリド及びトルエンを減圧留去し、単離することなく続いてピリジン(3ミリリットル)中(R)-1,1,1-トリフルオロ-2-オクタノール(153ミリグラム、光学純度84%エナンチオエクセス)と24時間作用させた。常法に従い単離精製することにより、目的の(R)-p-(4'-オクチルオキシ-4-ビフェニルオキシカルビニル)-安息香酸 1-トリフルオロメチルヘブチル(303ミリグラム)を得た。

NMRスペクトル( $\text{CDCl}_3$ , ppm);

0.6~2.1(m, 28H), 3.93(t, 2H), 5.11(s, 2H), 5.20~5.80(m, 1H), 6.7~8.2(m, 12H)

IRスペクトル(KBrディスク,  $\text{cm}^{-1}$ );

1740, 1610, 1502, 1270

比旋光度 $[\alpha]_D^{25} +25.4$  ( $C=0.921$ ,  $\text{CHCl}_3$ )

## 実施例 16

[(s)-4'-オクチルオキシ-4-ビフェニルカルボン酸 1-トリフルオロメチルノニルエステル(1b) (一般式(1)において $l=8$ ,  $m=2$ ,  $n=0$ ,  $A=\text{CO}_2$ ,  $p=0$ )の製造法。]

4'-オクチルオキシ-4-ビフェニルカルボン酸クロリド(630ミリグラム)と光学純度20%エナンチオエクセスの1,1,1-トリフルオロ-2-デカノール(300ミリグラム)をピリジン(3ミリリットル)に溶解し、室温下で24時間攪はんした。常法に従い単離精製することにより目的の(s)-4'-オクチルオキシ-4-ビフェニルカルボン酸 1-トリフルオロメチルノニルエステル(540ミリグラム)を得た。

NMRスペクトル( $\text{CDCl}_3$ , ppm);

0.7~2.2(m, 32H), 4.00(t, 2H), 5.55(q, 1H), 6.7~8.2(m, 8H)

IRスペクトル(KBrディスク,  $\text{cm}^{-1}$ );

1736, 1604, 1498, 1260,

比旋光度 $[\alpha]_D^{25} -18.2$  ( $C=1.656$ ,  $\text{CHCl}_3$ )

## 実施例17~134

明細書に記載した一般合成法1)ないし9)を用いて合成を行い出来た化合物のNMR, IRスペクトル比旋光度を表1に示す。

表2には本発明の化合物の代表的なものの相転位温度及び自発分極を示す。表2中、●印は、その相を示すことを表し、—印は、その相を示さないことを表す。またカッコは、モノトロピック液晶であることを意味する。自発分極の値は、100 $\mu\text{m}$ のセルに化合物を封入し、ソーヤ・トーヤ法で、測定した値である。

表1 (但し、一般式(I)においてP=1である)

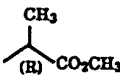
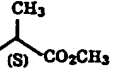
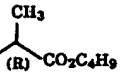

実施例番号	l	m	n	A	B	R*	製法	NMRスペクトル(ppm)	IRスペクトル(cm <sup>-1</sup> )	比旋光度 [α] <sub>D</sub> <sup>25</sup>
17	8	1	1	CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>		1	0.66~2.10(15H,m), 1.64(3H,d) 3.75(3H,s), 4.01(2H,t) 5.33(1H,q), 6.90(2H,d) 7.23(2H,d), 8.07(4H,d)	1750, 1740, 1600 1260	-15.8°
18	8	2	1	CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	*	1	0.70~2.10(15H,m), 1.64(3H,d) 3.77(3H,s), 4.00(2H,t) 5.33(1H,q), 6.80~8.30(12H,m)	1765, 1735, 1602 1503, 1264	-13.5°
19	8	2	1	CO <sub>2</sub>	O		5	0.70~2.10(15H,m), 1.60(3H,d) 3.72(3H,s), 3.94(2H,t) 4.68(1H,q), 6.70~8.30(12H,m)	1760, 1734, 1603 1508, 1187	-11.6°
20	10	1	1	CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>		1	0.65~1.10(6H,m), 1.10~2.10 (20H,m), 1.65(3H,d), 4.06(2H,t) 4.20(2H,t), 5.40(1H,q) 7.03(2H,d), 7.36(2H,d) 8.20(2H,d), 8.23(2H,d)	1760, 1730, 1600 1260	-17.0°
21	8	1	1	CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>		1	0.45~2.04(22H,m), 1.60(3H,d) 3.98(3H,s), 4.01(2H,t) 5.26(1H,q), 6.88(2H,d) 7.20(2H,d), 8.06(4H,d)	1740, 1600, 1260	-16.9°

表1(つづき)

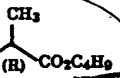
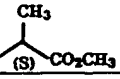
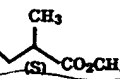
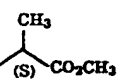
実施例番号	l	m	n	A	B	R*	製法	NMRスペクトル(ppm)	IRスペクトル(cm <sup>-1</sup> )	比旋光度 [α] <sub>D</sub> <sup>25</sup>
22	8	1	1	CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>		1	0.70~2.10(21H,m), 1.58(3H,d) 3.95(2H,t), 4.13(2H,t) 5.27(1H,q), 6.70~8.30(12H,m)	1740, 1608, 1510 1268, 1220	-15.7°
23	8	2	1	CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>		1	0.53~2.13(18H,m), 1.65(3H,d) 2.92(1H,q), 3.67(3H,s) 4.00(2H,t), 4.38(2H,d) 6.87(2H,d), 7.17(2H,d) 7.97(2H,d), 8.01(2H,d)	1730, 1610, 1280	+9.6°
24	8	2	1	CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>		1	0.70~2.10(25H,m), 2.93(1H,m) 3.67(3H,s), 3.97(2H,t) 4.40(2H,d), 6.80~8.30(12H,m)	1737, 1603, 1503 1264, 1213	+6.2°
25	10	1	1	CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>		1	0.60~1.10(3H,m) 1.10~2.10(16H,m), 1.45(3H,d) 2.73(3H,s), 2.80(1H,d) 3.76(3H,s), 4.10(2H,t) 5.60(1H,q), 7.05(2H,d) 7.36(2H,d), 8.20(2H,d) 8.23(2H,d)	1740, 1720, 1610 1510, 1270	+17.3°
26	8	1	1	CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	*	1	0.67~2.06(15H,m), 1.44(3H,d) 2.70(2H,d-d), 3.66(3H,s) 4.02(2H,t), 5.48(1H,q) 6.91(2H,d), 7.21(2H,d) 8.06(4H,d)	1730, 1720 1610, 1260	+14.5°



表1(つづき)

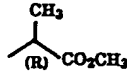
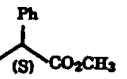
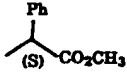
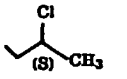
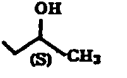
実施例番号	l	m	n	A	B	R*	製法	NMRスペクトル(ppm)	IRスペクトル(cm <sup>-1</sup> )	比旋光度 [α] <sub>D</sub> <sup>25</sup>
27	8	2	1	CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>		1	0.70~2.10(15H,m), 1.43(3H,d) 2.70(2H,d,d), 3.63(3H,s) 3.93(2H,t), 5.47(1H,m) 6.70~8.30(12H,m)	1738, 1720 1608, 1510	-14.1°
28	8	1	1	CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>		1	0.66~2.10(15H,m), 3.70(3H,s) 3.98(2H,t), 6.10(1H,s) 6.85(2H,d), 7.20(2H,d) 7.19~7.62(5H,m), 8.02(2H,d) 8.05(2H,d)	1765, 1740 1607, 1515	+49.5°
29	8	2	1	CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>		1	0.70~2.10(15H,m), 3.73(3H,s) 4.00(2H,t), 6.12(1H,s) 6.70~8.30(13H,m)	1767, 1740 1606, 1506	+36.5°
30	8	1	1	CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>		1	0.65~2.05(15H,m), 1.56(3H,d) 3.98(2H,t), 4.12~4.48(3H,m) 6.84(2H,d), 7.14(2H,d) 7.99(4H,d)	1737, 1605 1510	+9.0°
31	8	2	1	CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	*	1	0.70~2.10(18H,m) 3.77~4.57(3H,m) 3.95(2H,t), 6.80~8.30(12H,m)	1738, 1606 1510	+8.1°
32	10	1	1	CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>		1	0.70~2.50(123H,m), 4.07(2H,t) 4.17~4.53(3H,m) 6.80~8.40(8H,m)	1740, 1730, 1700 1610, 1513, 1280	+8.5°

表1(つづき)

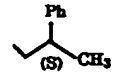
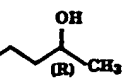
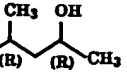
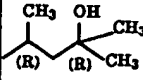
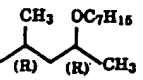
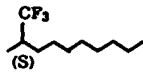
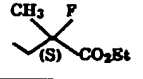
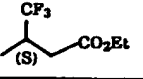
実施例番号	l	m	n	A	B	R*	製法	NMRスペクトル(ppm)	IRスペクトル(cm <sup>-1</sup> )	比旋光度 [α] <sub>D</sub> <sup>25</sup>
33	8	1	1	CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>		1	0.60~2.10(15H,m), 1.52(3H,d) 3.32(1H,q), 4.12(2H,t) 4.50(2H,d), 6.90~8.40(8H,d) 7.40(5H,s)	1723, 1610 1517, 1272	-20.1°
34	8	2	1	CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	*	1	0.70~2.10(18H,m), 3.20(1H,q) 3.93(2H,t), 4.37(2H,d) 6.80~8.30(17H,m)	1738, 1602 1506, 1267	-20.4°
35	8	1	1	CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>		1	0.66~2.13(20H,m) 3.66~4.30(1H,m), 4.00(2H,t) 4.20~4.83(2H,m), 6.90(2H,d) 7.21(2H,d), 8.03(2H,d) 8.06(2H,d)	3375, 1733, 1720 1610, 1517	-8.7°
36	8	1	1	CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>		1	0.66~2.10(23H,m) 2.40~3.03(1H,br) 3.43~4.25(1H,m), 4.00(2H,t) 5.00~5.60(1H,m), 6.89(2H,d) 7.21(2H,d), 8.01(2H,d) 8.03(2H,d)	3400, 1733, 1717 1613, 1507	-20.6°
37	8	2	1	CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	*	1	0.70~2.10(23H,m) 3.60~4.2(2H,m), 3.93(2H,t) 5.33(1H,m), 6.70~8.30(12H,m)	3400, 1740, 1728 1602, 1510	-20.7°

表1(つづき)

実施例番号	l	m	n	A	B	R*	製法	NMRスペクトル(ppm)	IRスペクトル(cm <sup>-1</sup> )	比旋光度 [α] <sub>D</sub> <sup>25</sup>
38	8	1	1	CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>		1	0.66~1.72(15H,m), 1.22(6H,s) 1.37(3H,d), 1.37~2.17(2H,m) 2.30(1H,br), 4.00(2H,t) 4.83~5.56(1H,m), 6.88(2H,d) 7.20(2H,d), 8.01(2H,d) 8.04(2H,d)	3450, 1727, 1715 1610, 1517	-19.1°
39	8	2	1	CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	*	1	0.70~2.10(25H,m), 3.88(2H,t) 5.17~5.67(1H,m) 6.80~8.20(12H,m)	3430, 1738, 1716 1605, 1508	-18.2°
40	8	2	1	CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>		1	0.63~2.13(36H,m) 3.00~3.83(1H,m) 4.03(2H,t), 5.16~5.63(1H,m) 6.83~8.47(12H,m)	1735, 1710, 1606	-32.4°
41 a)	8	2	0	CO <sub>2</sub>	—		9	0.7~2.2(m, 32H), 4.00(t, 2H) 5.55(q, 1H), 6.7~8.2(m, 8H)	1736, 1604, 1498 1260	-18.2°
42	8	2	1	CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>		1	0.7~3.0(m, 19H), 3.98(t, 2H) 5.58(q, 1H), 6.8~8.2(m, 13H)	1734, 1606, 1500 1255	-11.8°
43	8	2	1	CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>		1	0.7~2.1(m, 18H), 2.90(d, 2H) 3.97(t, 2H), 4.13(q, 2H) 6.07(q, 1H), 6.8~8.3(m, 12H)	1737, 1603, 1263 1195	-20.1°

a) 一般式(1)においてP=0である

表1(つづき)

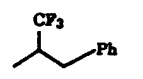
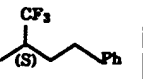
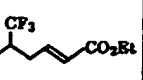
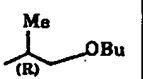
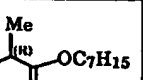
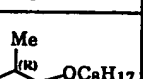
実施例番号	l	m	n	A	B	R*	製法	NMRスペクトル(ppm)	IRスペクトル(cm <sup>-1</sup> )	比旋光度 [α] <sub>D</sub> <sup>25</sup>
44	8	2	1	CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>		1	0.7~1.9(m, 17H) 2.87~3.10(m, 17H), 3.71(t, 2H) 5.43(m, 1H), 6.47~7.8(m, 17H)	1745, 1610, 1270	+115.8°
45	8	2	1	CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>		1	0.7~2.8(m, 19H), 3.80(t, 2H) 5.30(m, 1H), 6.5~8.0(m, 17H)	1740, 1605, 1500 1265	+35.5°
46 a)	8	2	0	CO <sub>2</sub>	—		9	0.7~2.0(m, 18H), 2.7P(d, 2H) 3.97(t, 2H), 4.14(q, 2H) 5.63(q, 1H), 5.93(d, 1H) 6.6~8.2(m, 9H)	1735, 1606, 1500 1260	+84.3°
47	8	2	1	CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>		1	0.7~2.1 (25H,m) 3.33~3.70 (4H,m) 3.98 (2H,t), 5.28 (1H,m) 6.8~8.3 (12H,m)	1740, 1610 1508	-13.0°
48	8	2	1	CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>		1	0.7~2.1 (28H,m) 1.62 (3H,d), 3.97 (2H,t) 4.13 (2H,t), 5.30 (1H,q) 6.7~8.3 (12H,m)	1740, 1608 1510, 1267	-14.6°
49	8	2	1	CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>		1	0.7~2.1 (30H,m) 1.62 (3H,d), 3.92 (2H,t) 4.08 (2H,t), 5.23 (1H,q) 6.7~8.2 (12H,m)	1760, 1734 1272	-15.2°

表1(つづき)

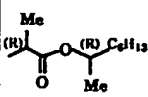
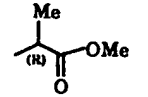
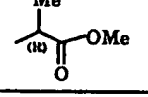
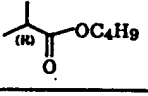
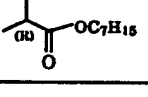
実施例番号	l	m	n	A	B	R*	製法	NMRスペクトル(ppm)	IRスペクトル(cm <sup>-1</sup> )	比旋光度[α] <sub>D</sub> <sup>25</sup>
50	8	2	1	CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>		1	0.7~2.1 (31H,m), 1.62 (3H,d) 3.95 (2H,t) 4.77~5.50 (2H,m) 6.8~8.3 (12H,m)	1740, 1605 1273	-14.8°
51	10	2	1	CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>		1	0.7~2.1 (19H,m) 1.63 (3H,d), 3.77 (3H,s) 3.97 (2H,t), 5.33 (1H,q) 6.7~8.3 (12H,m)	1760, 1738 1605, 1278	-14.8°
52	8	2	1	CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>		1	0.7~2.1 (15H,m), 1.60 (3H,d) 3.72 (3H,s), 3.94 (2H,t) 4.68 (1H,q), 6.7~8.3 (12H,m)	1760, 1734 1603, 1508 1187	+19.1°
53	8	2	1	CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>		1	0.7~2.1 (22H,m) 1.62 (3H,d), 3.92 (2H,t) 4.07 (2H,t), 4.65 (1H,q) 6.7~8.3 (12H,m)	1753, 1740 1605, 1508 1200	+19.2°
54	8	2	1	CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>		1	0.7~2.1 (22H,m) 1.62 (3H,d), 3.95 (2H,t) 4.12 (2H,t), 4.68 (1H,q) 6.7~8.3 (12H,m)	1755, 1740 1607, 1505 1190	+18.5°

表1(つづき)

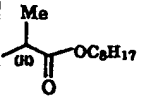
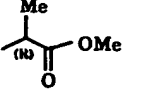
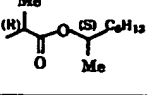
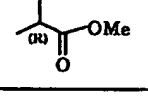
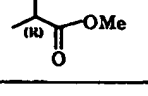
実施例番号	l	m	n	A	B	R*	製法	NMRスペクトル(ppm)	IRスペクトル(cm <sup>-1</sup> )	比旋光度[α] <sub>D</sub> <sup>25</sup>
55	8	2	1	CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>		1	0.7~2.1 (30H,m), 1.60 (3H,d) 3.92 (2H,t), 4.08 (2H,t) 4.67 (1H,q), 6.6~8.2 (12H,m)	1760, 1738 1607, 1506 1190	+18.2°
56	10	2	1	CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>		1	0.7~2.1 (19H,m), 1.62 (3H,d) 3.73 (3H,s), 3.98 (2H,t) 4.70 (1H,q), 6.7~8.3 (12H,m)	1754, 1735 1605, 1510 1200	+17.6°
57	8	2	1	CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>		1	0.7~2.1 (31H,m) 1.62 (3H,d), 3.95 (2H,t) 3.95 (2H,t) 4.77~5.50 (2H,m) 6.8~8.3 (12H,m)	1740, 1605 1273	-13.0°
58	11	2	1	CO <sub>2</sub>	O		5	0.7~2.1 (m, 21H), 1.60 (d, 2H) 3.70 (s, 3H), 3.95 (t, 2H) 4.68 (q, 1H), 6.7~8.3 (m, 12H)	1740, 1605 1510, 1206	+16.7°
59	12	2	1	CO <sub>2</sub>	O		5	0.6~2.2 (m, 23H), 1.61 (d, 2H) 3.73 (s, 3H), 4.00 (t, 2H) 4.75 (q, 1H), 6.7~8.3 (m, 12H)	1735, 1603 1510, 1200	+16.2°

表1(つづき)

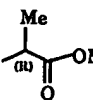
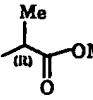
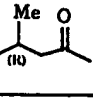
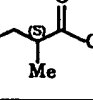
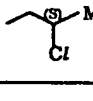
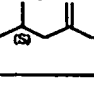
実施例番号	l	m	n	A	B	R*	製法	NMRスペクトル(ppm)	IRスペクトル(cm <sup>-1</sup> )	比旋光度 [α] <sub>D</sub> <sup>25</sup>
60	15	2	1	CO <sub>2</sub>	O		5	0.7~2.1 (m, 29 H), 1.60 (d, 2 H) 3.72 (S, 3H), 4.00 (t, 2H) 4.73 (q, 1H), 6.7~8.3 (m, 12H)	1735, 1605 1510, 1200	+15.3°
61	5	2	1	CO <sub>2</sub>	O		5	0.7~2.1 (m, 9 H), 1.62 (d, 2 H) 3.70 (S, 3H), 3.99 (t, 2H) 4.69 (q, 1H), 6.7~8.3 (m, 12H)	1740, 1605 1510, 1203	+16.0°
62	5	2	1		O		5	0.7~2.1 (m, 21 H), 2.63 (d, 1 H) 2.74 (d, 1H), 3.96 (t, 2H) 4.67 (q, 2H), 5.47 (q, 1H) 6.7~8.3 (m, 12H)	1736, 1720 1602, 1506	+13.2°
63	8	2	1	CH <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>		3	0.6~2.0 (m, 18H), 3.65 (S, 3H) 3.90 (t, 2H), 4.96 (S, 2H) 5.23 (q, 1H), 6.7~8.1 (m, 12H)	1740, 1720 1608, 1258	+9.2°
64	8	2	1	CH <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>		3	0.6~2.1 (m, 18H) 3.96 (t, 2H), 4.2~4.5 (m, 3H) 5.06 (S, 2H), 6.8~8.2 (m, 12H)	1720, 1610 1260	+9.7°
65	8	2	1	CH <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>		3	0.6~2.1 (m, 18H), 2.70 (d, d, 2H) 3.63 (S, 3H), 3.97 (t, 2H) 5.06 (S, 2H), 5.45 (m, 1H) 7.0~8.3 (m, 12H)	1740, 1708 1608, 1257	-15.9°

表1(つづき)


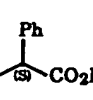
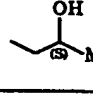

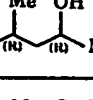
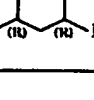
実施例番号	l	m	n	A	B	R*	製法	NMRスペクトル(ppm)	IRスペクトル(cm <sup>-1</sup> )	比旋光度 [α] <sub>D</sub> <sup>25</sup>
66	8	2	1	CH <sub>2</sub> O	O		3	0.7~2.2 (m, 27H), 3.96 (t, 2H) 5.07 (S, 2H), 5.2~5.6 (m, 1H) 6.9~8.2 (m, 12H)	1710, 1610 1170	-18.4°
67	8	2	1	CH <sub>2</sub> O	O		3	0.7~2.1 (m, 15H), 3.70 (s, 3H) 3.96 (t, 2H), 5.07 (s, 2H) 6.08 (s, 1H), 6.7~8.3 (m, 18H)	1735, 1608 1173	-18.0°
68	8	2	1	CH <sub>2</sub> O	O		3	0.7~2.5 (m, 18H), 4.07 (t, 2H) 4.10~4.50 (m, 3H) 5.06 (s, 2H), 6.9~8.2 (m, 12H)	1712, 1610 1170	+8.4°
69	8	2	1	CH <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>		3	0.7~2.1 (m, 20H) 3.66~4.30 (m, 1H), 3.96 (t, 2H) 4.20~4.83 (2H, m), 5.05 (d, 2H) 6.9~8.2 (m, 12H)	1708, 1608 1172	-8.6°
70	8	2	1	CH <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>		3	0.7~2.1 (m, 23H) 3.45~4.20 (m, 2H) 3.95 (t, 2H), 5.07 (s, 2H) 5.35 (m, 1H), 6.7~8.3 (m, 12H)	1710, 1608 1170	-18.5°
71	8	2	1	CH <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>		3	0.7~2.1 (m, 36H) 3.01~3.83 (m, 3H), 4.00 (t, 2H) 5.05 (s, 2H), 5.16~5.65 (m, 1H) 6.8~8.3 (m, 12H)	1710, 1608 1170	-28.3°

表1(つづき)

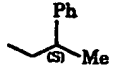
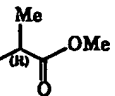
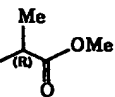
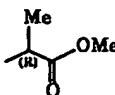
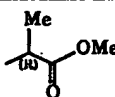
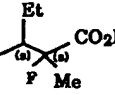
実施例番号	l	m	n	A	B	R*	製法	NMRスペクトル(ppm)	IRスペクトル(cm <sup>-1</sup> )	比旋光度[α] <sub>D</sub> <sup>25</sup>
72	8	2	1	CH <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>		3	0.7~2.1(m,18H), 3.20(q,1H) 3.97(t,2H), 4.35(d,2H) 5.06(s,2H), 6.8~8.3(m,17H)	1712,1610 1173	-15.6°
73	8	2	1	CH <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>		3	0.5~2.1(m,15H), 1.60(d,3H) 3.71(s,3H), 3.91(t,2H) 4.96(s,2H), 5.30(q,1H) 6.7~8.2(m,12H)	1752,1720 1610,1220	-22.6°
74	8	2	1	OCH <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>		4	0.7~2.0(m,18H), 3.73(s,3H), 3.95(t,2H), 5.13(s,2H), 5.30(q,1H), 6.8~8.3(m,12H)	1770,1730, 1610,1250	-15.0°
75	8	2	1	CH <sub>2</sub> O	O		7	0.7~2.1(m,18H), 3.66(s,3H), 3.95(t,2H), 4.63(q,1H), 4.97(s,2H), 6.7~7.8(m,12H)	1750,1510 1215	+4.1°
76	8	2	1	OCH <sub>2</sub>	O		8	0.7~2.1(m,18H), 3.66(s,3H), 3.92(t,2H), 4.64(q,1H), 4.95(s,2H), 6.7~7.8(m,12H)	1752,1508 1215	+4.1°
77	8	2	1	CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>		1	0.7~2.6(m,26H), 3.8~4.4(m,4H), 5.1~5.7(m,1H), 6.7~8.3(m,12H)	1740,1730 1600,1260	-1.94°

表1(つづき)

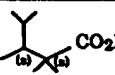

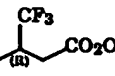
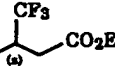
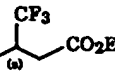
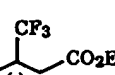
実施例番号	l	m	n	A	B	R*	製法	NMRスペクトル(ppm)	IRスペクトル(cm <sup>-1</sup> )	比旋光度[α] <sub>D</sub> <sup>25</sup>
78	8	2	1	CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>		1	0.7~2.30(m,27H), 4.00(t,2H) 4.36(q,2H), 5.1~5.8(m,1H) 6.7~8.4(m,12H)	1760,1740 1720,1600 1260	
79	8	2	1	CH <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>		4	0.5~2.2(m,15H), 3.96(t,2H) 4.61(d,2H), 5.10(s,2H) 6.20(t,1H), 6.8~8.3(m,17H)	1720,1610 1250	-16.8°
80	8	2	1	CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>		1	1.60~2.10(m,30H) 2.91(d,2H), 3.80~4.26(m,4H) 5.8~6.3(m,1H) 6.8~8.3(m,12H)	1740,1610 1260	+16.5°
81	8	2	1	OCO	CO <sub>2</sub>		2	0.6~2.1(m,18H) 2.93(d,2H), 3.8~4.4(m,4H) 5.8~6.2(m,1H) 6.8~8.4(m,12H)	1750,1740 1500	-20.2°
82	8	2	1	CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>		1	0.6~2.1(m,18H) 2.91(d,2H), 3.80~4.36(m,4H) 5.8~6.3(m,1H) 6.7~8.3(m,12H)	1750,1730 1610,1510 1260	-28.5°
83	8	2	1	CH <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>		3	0.5~2.1(m,18H) 2.85(d,2H), 3.8~4.3(m,4H) 5.10(s,2H), 5.7~6.2(m,1H) 6.8~8.1(m,12H)	1740,1610 1260	-23.3°

表1(つづき)

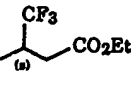
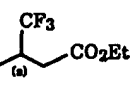
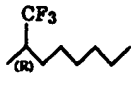
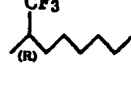
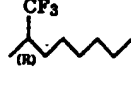
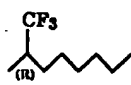
実施例番号	l	m	n	A	B	R*	製法	NMRスペクトル(ppm)	IRスペクトル(cm <sup>-1</sup> )	比旋光度[α] <sub>D</sub> <sup>25</sup>
84	8	2	1	OCH <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>		4	0.6~2.0(m,18H), 2.88(d,2H) 3.8~4.3(m,4H), 5.10(s,2H) 5.8~6.3(m,1H) 6.7~8.2(m,12H)	1740, 1610 1500, 1250	-19.2°
85	10	2	1	CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>		1	0.7~2.1(m,22H), 2.91(d,2H) 3.98(t,2H), 4.13(q,2H) 5.70~6.30(m,1H) 6.8~8.3(m,12H)	1740, 1610 1260	+17.5°
86	11	1	2	CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>		3	0.6~2.1(m,34H), 3.90(t,2H) 4.93(s,2H), 5.20~5.80(m,1H) 6.7~8.2(m,12H)	1738, 1605 1505, 1255	+28.9°
87	12	1	2	CH <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>		3	0.6~2.1(m,36H), 3.91(t,2H) 4.95(s,2H), 5.20~5.78(m,1H) 6.7~8.2(m,12H)	1735, 1605 1507, 1250	+26.3°
88	11	1	2	CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>		1	0.6~2.1(m,34H), 3.80(t,2H) 5.21~5.83(m,1H) 6.7~7.6(m,8H), 8.13(bs,4H)	1740, 1725 1610, 1508 1280	+25.6°
89	12	1	2	CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>		1	0.6~2.1(m,36H) 3.96(t,2H), 5.20~5.81(m,1H) 6.7~7.6(m,8H), 8.14(bs,4H)	1740, 1720 1610, 1510 1280	+27.1°

表1(つづき)


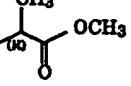
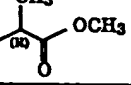
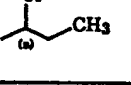
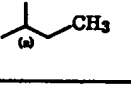
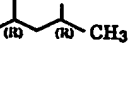
実施例番号	l	m	n	A	B	R*	製法	NMRスペクトル(ppm)	IRスペクトル(cm <sup>-1</sup> )	比旋光度[α] <sub>D</sub> <sup>25</sup>
90	8	2	1	CO <sub>2</sub>	O		5	0.6~2.1(m,28H) 3.94(t,2H) 4.61~5.13(m,1H) 6.7~8.3(m,12)	1720, 1600 1290	-22.3°
91	8	1	1	-OCO-	CO <sub>2</sub>		2	0.65~2.10(15H,m), 1.65(3H,d) 3.75(3H,s), 4.01(2H,t) 5.35(1H,q), 6.91(2H,d) 7.23(2H,d), 8.05(4H,d)	1750, 1740 1500, 1260	
92	8	2	1	-OCO-	O		6	0.70~2.10(15H,m), 1.60(3H,d) 3.72(3H,s), 3.94(2H,t) 4.68(1H,q), 6.72~8.35(12H,m)	1742, 1605 1508	
93	8	2	1	-OCO-	CO <sub>2</sub>		2	0.66~2.05(15H,m), 1.55(3H,d) 6.86(2H,d), 7.15(2H,d) 8.00(4H,d)	1739, 1605 1510, 1260	
94	8	2	1	-OCO-	O		6	0.60~2.03(15H,m), 1.53(3H,d) 6.85(2H,d), 7.13(2H,d) 7.96(4H,d)	1740, 1605 1508	
95	8	2	1	-OCO-	CO <sub>2</sub>		2	0.65~2.12(23H,m) 2.42~3.05(1H,br) 3.45~4.25(1H,m) 4.02(2H,t), 5.02~5.06(1H,m) 6.90(2H,d), 7.22(2H,d) 8.03(2H,d), 8.05(2H,d)	3400, 1735, 1718 1610, 1507	

表1(つづき)

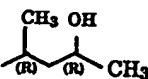
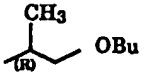
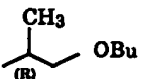
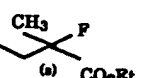
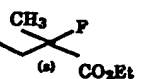
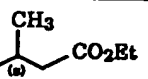
実施例番号	l	m	n	A	B	R*	製法	NMRスペクトル(ppm)	IRスペクトル(cm <sup>-1</sup> )
96	8	2	1	-OCO-	O		6	0.63~2.10(23H,m) 2.40~3.02(1H,br) 3.42~4.20(1H,m) 4.00(2H,t),5.00~5.58(1H,m) 6.85(2H,d),7.20(2H,d) 8.01(2H,d),8.03(2H,d)	3400,1730,1715 1605,1507
97	8	2	1	-OCO-	CO <sub>2</sub>		2	0.7~2.1(25H,m) 3.3~3.7(4H,m),3.97(2H,t) 5.26(1H,m),6.8~8.3(12H,m)	1740,1610 1508
98	8	2	1	-OCO-	O		6	0.6~2.1(25H,m) 3.3~3.7(4H,m),3.95(2H,t) 5.25(1H,m),6.8~8.3(12H,m)	1738,1608 1507
99	8	2	1	-OCO-	CO <sub>2</sub>		2	0.7~3.0(m,19H),3.97(t,2H) 5.56(q,1H),6.8~8.2(m,13H)	1734,1606 1500,1255
100	8	2	1	-OCO-	O		6	0.6~2.8(m,19H),3.95(t,2H) 5.55(q,1H),6.6~8.0(m,13H)	1733,1605 1500,1250
101	8	2	1	-OCO-	O		6	0.6~2.1(m,18H),2.93(d,2H) 3.8~4.4(m,4H),5.8~6.2(m,1H) 6.8~8.4(m,12H)	1750,1740 1500

表1(つづき)

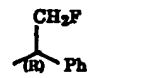

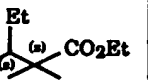

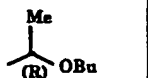
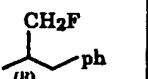
実施例番号	l	m	n	A	B	R*	製法	NMRスペクトル(ppm)	IRスペクトル(cm <sup>-1</sup> )
102	8	2	1	-OCO-	CO <sub>2</sub>		2	0.5~2.2(m,15H),3.96(t,2H) 4.61(d,d,2H),6.20(t,d,1H) 6.8~8.2(m,17H)	1720,1610,1250
103	8	2	1	-OCO-	O		6	0.5~2.2(m,15H) 3.95(t,2H),4.60(d,d,2H) 6.20(t,d,1H),6.8~8.2(m,17H)	1719,1608,1250
104	8	2	1	-OCO-	CO <sub>2</sub>		2	0.6~2.1(m,26H) 3.8~4.4(m,4H) 5.1~5.7(m,1H) 6.7~8.3(m,12H)	1740,1730 1600,1250
105	8	2	1	-OCO-	O		6	0.6~2.5(m,26H) 3.8~4.2(m,4H) 5.0~5.6(m,1H) 6.6~8.2(m,12H)	1738,1730 1598,1250
106	8	2	1	CH <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>		3	0.71~2.1(25H,m) 3.34~3.68(4H,m),3.99(2H,t) 4.98(s,2H),5.28(1H,m) 6.8~8.3(12H,m)	1750,1720 1610,1220
107	8	2	1	CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>		1	0.7~2.1(m,15H),3.94(t,2H) 4.60(d,d,2H),6.18(t,d,1H) 6.6~8.0(m,17H)	1710,1610 1220

表1(つづき)

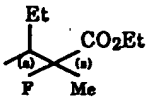
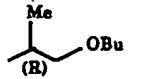
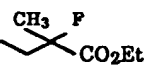
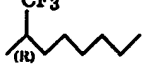
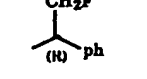
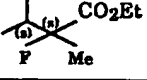
実施例番号	l	m	n	A	B	R*	製法	NMRスペクトル(ppm)	IRスペクトル(cm <sup>-1</sup> )
108	8	2	1	CH <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>		3	0.7~2.6(m,19H),3.94(t,2H) 4.90(s,2H),5.54(q,1H) 6.6~7.8(m,13H)	1740,1730 1600,1240
109	8	2	1	CH <sub>2</sub> O	O		7	0.7~2.0(25H,m) 3.32~3.36(4H,m) 3.96(2H,t),4.96(s,2H) 5.25(1H,m),6.6~8.1(12H,m)	1740,1710 1610,1220
110	8	2	1	CH <sub>2</sub> O	O		7	0.67~2.9(m,19H) 3.94(t,2H),4.90(s,2H) 5.54(q,1H) 6.6~7.8(m,13H)	1730,1610 1500,1220
111	8	2	1	CH <sub>2</sub> O	O		7	0.6~2.1(m,34H) 3.78(t,2H),5.20~5.81(m,1H) 6.6~7.5(m,8H),8.11(bs,4H)	1740,1720,1610 1506,1270
112	8	2	1	CH <sub>2</sub> O	O		7	0.5~2.1(m,H),3.95(t,2H) 4.85(d,d,2H),5.10(s,2H) 6.18(t,d,1H),6.6~8.0(m,17H)	1710,1600,1240
113	3	2	1	CH <sub>2</sub> O	O		7	0.7~2.6(m,26H) 3.8~4.4(m,4H),4.95(s,2H) 5.1~5.7(m,1H) 6.6~8.2(m,12H)	1740,1720,1600 1240

表1(つづき)

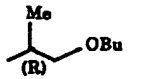
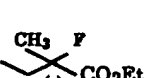

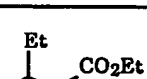
実施例番号	l	m	n	A	B	R*	製法	NMRスペクトル(ppm)	IRスペクトル(cm <sup>-1</sup> )
114	8	2	1	OCH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub>		4	0.7~2.2(25H,m) 3.35~3.71(4H,m),4.00(2H,t) 5.00(s,2H),5.32(1H,m) 6.8~8.5(12H,m)	1750,1720,1610 1220
115	8	2	1	OCH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub>		4	0.7~3.1(m,19H),3.98(t,2H) 5.00(s,2H),5.60(q,1H) 6.8~8.2(m,13H)	1734,1600,1500 1253
116	8	2	1	OCH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub>		4	0.6~2.2(m,15H) 3.96(t,2H),4.60(d,d,2H) 5.12(s,2H),6.18(t,d,1H) 6.7~8.2(m,17H)	1720,1610,1250
117	8	2	1	CH <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>		4	0.8~2.6(m,26H) 3.8~4.5(m,4H),4.90(s,2H) 5.2~5.8(m,1H) 6.7~8.4(m,12H)	1740,1720,1610 1220



表1(つづき)

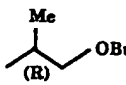
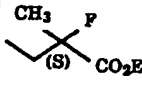
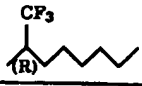
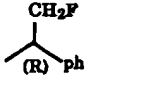
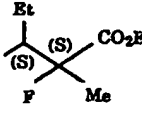
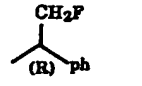
実施例番号	l	m	n	A	B	R*	製法	NMRスペクトル(ppm)	IRスペクトル(cm <sup>-1</sup> )
118	8	2	1	OCH <sub>2</sub>	O		8	0.7~2.1(25H,m) 3.35~3.68(4H,m) 3.98(2H,t), 5.01(s,2H) 5.27(1H,m), 6.7~8.1(12H,m)	1730, 1710 1600, 1230
119	8	2	1	OCH <sub>2</sub>	O		8	0.68~3.0(m,19H), 3.96(t,2H) 4.92(s,2H), 5.56(q,1H) 6.6~8.0(m,13H)	1730, 1600, 1510 1240
120	8	2	1	OCH <sub>2</sub>	O		8	0.6~2.2(m,34H), 3.80(t,2H) 5.21~5.83(m,1H), 6.6~7.6(m,8H), 8.21(bs,4H)	1740, 1710 1600, 1510 1260
121	8	2	1	OCH <sub>2</sub>	O		8	0.6~2.1(m,15H), 3.96(t,2H) 4.60(d,d,2H), 5.12(s,2H) 6.20(t,d,1H), 6.7~8.1(m,17H)	1710, 1600 1240
122	8	2	1	OCH <sub>2</sub>	O		8	0.7~2.7(m,26H) 3.9~4.5(m,4H), 4.90(s,2H) 5.2~5.8(m,1H) 6.7~8.4(m,12H)	1740, 1710 1610, 1230
123	8	2	1	CO <sub>2</sub>	O		5	0.7~2.1(m,15H) 3.96(t,2H), 4.58(d,d,2H) 6.20(t,d,1H), 6.6~8.1(m,17H)	1720, 1620 1240

表1(つづき)

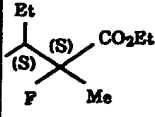
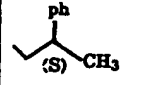
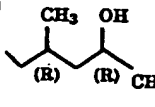
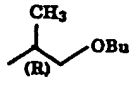
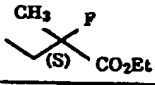
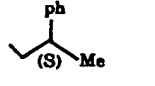
実施例番号	l	m	n	A	B	R*	製法	NMRスペクトル(ppm)	IRスペクトル(cm <sup>-1</sup> )
124	8	2	1	CO <sub>2</sub>	O		5	0.7~2.4(m,26H) 3.8~4.3(m,4H) 5.0~5.6(m,1H) 6.7~8.2(m,12H)	1740, 1730 1600, 1250
125	8	2	1	CO <sub>2</sub>	O		5	0.6~2.1(15H,m), 1.52(3H,d) 3.30(1H,q), 4.12(2H,t) 4.50(2H,d), 6.9~8.4(8H,d) 7.40(5H,s)	1723, 1610 1517, 1270
126	8	2	1	CO <sub>2</sub>	O		5	0.7~2.1(23H,m) 2.40~3.04(1H,br) 3.43~4.24(1H,m), 4.00(2H,t) 5.00~5.60(1H,m), 6.88(2H,d) 7.21(2H,d), 8.00(2H,d) 8.03(2H,d)	3400, 1730 1715, 1610 1507
127	8	2	1	CO <sub>2</sub>	O		5	0.7~2.1(25H,m) 3.33~3.70(4H,m), 3.98(2H,t) 5.26(1H,m), 6.8~8.3(12H,m)	1750, 1608 1510
128	8	2	1	CO <sub>2</sub>	O		5	0.7~3.0(m,19H), 3.99(t,2H) 5.56(q,1H), 6.8~8.2(m,13H)	1730, 1605 1500, 1260
129	8	2	1	CH <sub>2</sub> O	O		7	0.7~2.1(m,18H), 3.20(q,1H) 3.95(t,2H), 4.35(d,2H) 5.05(s,2H), 6.8~8.3(m,17H)	1710, 1610 1170

表1(つづき)

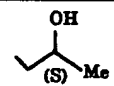
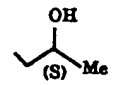
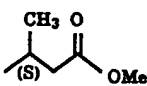
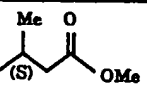
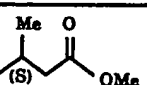
実施例番号	l	m	n	A	B	R*	製法	NMRスペクトル(ppm)	IRスペクトル(cm <sup>-1</sup> )
130	8	2	1	OCH <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>		4	0.7~2.5(m,18H), 4.08(t,2H) 4.10~4.52(m,3H), 5.07(s,2H) 6.9~8.2(m,12H)	1715, 1612 1180
131	8	2	1	OCH <sub>2</sub>	O		8	0.7~2.5(m,18H), 4.07(t,2H) 4.08~4.50(m,3H), 5.05(s,2H) 6.9~8.2(m,12H)	1710, 1610 1170
132	8	2	1	OCH <sub>2</sub>	O		7	0.6~2.1(m,18H) 2.70(d,d,2H) 3.60(s,3H), 3.95(t,2H) 5.05(s,2H), 5.43(m,1H) 7.0~8.3(m,12H)	1730, 1708 1607, 1257
133	8	2	1	OCH <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>		4	0.6~2.1(m,18H) 2.70(d,d,2H), 3.63(s,3H), 3.97(t,2H), 5.05(s,2H), 5.45(m,1H) 7.0~8.3(m,12H)	1742, 1710 1610, 1260
134	8	2	1	OCH <sub>2</sub>	O		8	0.5~2.0(m,18H) 2.65(d,d,2H) 3.60(s,3H), 3.95(t,2H) 5.03(s,2H), 5.43(m,1H) 7.0~8.3(m,12H)	1740, 1708 1608, 1260

表2 相転移温度と自発分極値

化合物 (実施例番号)	C	S <sub>x</sub>	相転移温度 (°C)	S <sub>A</sub>	I	自発分極 (nc/cm <sup>2</sup> )
1	• 42	-	-	• 45	•	-
4	• 73	-	• 94	• 131	•	30
5	• 70	-	• 101	• 115	•	52
9	• (70)	-	• 120	• 123	•	-
10	• (69)	-	• 83	• 109	•	45
13	• (72)	-	• 84	• 92	•	40
14	• (64)	-	•	- 78	•	-
15	• (98)	-	•	- 118	•	90
18	• 60	• 76	• 121	• 170	•	85
19	• 43	-	• 101	• 150	•	57
22	• 60	-	• 104	• 150	•	60
23	• 21	-	•	• (45)	•	-
24	• 87	-	• 120	• 181	•	15
27	• 73	• (77)	• 121	• 168	•	-
29	• 38	-	• (85)	• (114)	•	-
30	• 27	-	•	• (71)	•	-
32	• 84	-	•	• (92)	•	-
35	• 45	-	•	• (74)	•	-
37	• 71	-	• 135	• 163	•	-
39	• 86	-	• 138	• 156	•	35
40	• 22	-	• 89	• 121	•	57
42	• 42	• (71)	• (118)	• (165)	•	-
43	• 72	-	• 123	• 133	•	102
45	• 83	•	• (91)	• (98)	•	64
47	• 72	-	• 125	• 158	•	24
48	• 31	-	• 63	• 134	•	55
49	• 33	-	• 59	• 135	•	56
50	• 40	-	• 76	• 127	•	66
52	• 100	-	• 113	• 147	•	85
53	• 69	-	• 74	• 120	•	84
54	• 25	-	• (42)	• 108	•	75

表2(つづき)

化合物 (実施例番号)	相転移温度 (°C)					自発分極 (nc/cm <sup>2</sup> )
	C	Sx	Sc	SA	I	
57	● 48	—	● 78	● 115	●	80
58	● 77	—	● 103	● 135	●	100
59	● 82	—	● 95	● 133	●	55
62	● 96	—	● 125	● 156	●	32
63	● 88	—	● 94	● 126	●	12
65	● 86	—	● 100	● 120	●	18
66	● 78	—	● 104	● 115	●	22
73	● 76	—	● 88	● 124	●	120
74	● 118	—	● 149	● 153	●	130
82	● 97	—	● (83)	● 113	●	32
84	● 102	—	● 133	—	●	130

第1頁の続き

⑤Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

C 07 C 69/708  
 69/734  
 69/76  
 69/82  
 69/90  
 69/92  
 69/94  
 G 02 F 1/137  
 // C 09 K 19/08  
 19/12  
 19/20  
 19/54

Z-6917-4H  
 6917-4H  
 6917-4H  
 A-6917-4H  
 6917-4H  
 6917-4H  
 6917-4H  
 7610-2H  
 6516-4H  
 6516-4H  
 6516-4H  
 B-6516-4H

優先権主張 ②昭62(1987)1月13日③日本(JP)④特願 昭62-4090

②昭62(1987)1月16日③日本(JP)⑤特願 昭62-7931

比旋光度;  $[\alpha]_D^{25} + 14.2^\circ (c=2.345, \text{CHCl}_3)$

## 実施例2

[(S)-(-)-2-[(4-オクチルオキシベンゾイルオキシ)フェノキシ]プロピオン酸メチル((1)式において  $l=8, m=n=1, A=\text{CO}_2, B=\text{O}, P=1$ )の製造法。]

4-ヒドロキシアセトフェノン10g(73.5ミリモル)、(R)-(-)-2-トシロキシプロピオン酸メチル26g(80.8ミリモル)、炭酸カリウム5.9g(98.5ミリモル)を300mlのジメチルホルムアミドに加え、98°Cで6時間加熱した。反応終了後、1リットルの水を加えた後、350mlのベンゼンで2回抽出した。500mlの水で洗浄後、ベンゼンを減圧留去し、残渣をカラムクロマトグラフィーに付し、15gの(S)-2-(4-アセチルフェノキシ)プロピオン酸メチルを得た。上記化合物を230mlのクロロホルムに溶解し、17.5g(102ミリモル)のm-クロロ-過安息香酸を添加し、室温で、一昼夜放置した。析出した結晶をろ別後、ろ液をチオ硫酸

ナトリウム水溶液で次いで重炭酸ナトリウム溶液で洗浄し、最後に水洗いした。クロロホルム溶液を無水硫酸ナトリウムで乾燥後、溶媒を除去し、16.7gの(S)-2-(4-アセトキシフェノキシ)プロピオン酸メチルを得た。上記化合物を400mlのメタノールに溶解し、数滴の濃硫酸を加えた後、6時間加熱還流した。メタノールを除去後、ベンゼンを加え、重炭酸ナトリウム水溶液、次いで飽和食塩水で洗浄した。溶媒を除去し、残渣を蒸留して、11gの(S)-2-(4-ヒドロキシフェノキシ)プロピオン酸メチルを得た。

$[\alpha]_D^{25} - 26^\circ (C=1.162, \text{CHCl}_3)$

氷冷下、上記化合物2g(10.2ミリモル)を2.90g(10.8ミリモル)の4-n-オクチルオキシ安息香酸クロリドのピリジン溶液30mlに滴下し、0°Cを保ち3時間反応した。反応液に水を加え、エーテル抽出を行った後、溶媒を除去した。得られた残渣をカラムクロマトグラフィーに付

し、更にヘキサンから再結晶して2gの標記の(S)-(-)-2-[(4-オクチルオキシベンゾイルオキシ)フェノキシ]プロピオン酸メチルを得た。

NMRスペクトル( $\text{CDCl}_3$ , ppm);

0.70~2.10(m, 15H), 1.60(d, 3H), 3.80(s, 3H) 3.94(t, 2H), 4.68(q, 1H), 6.70~7.15(m, 6H) 8.00(d, 2H)

IRスペクトル(KBrディスク,  $\text{cm}^{-1}$ );

1760, 1735, 1610, 1510, 1191

比旋光度;  $[\alpha]_D^{25} - 14.7^\circ (c=1.323, \text{CHCl}_3)$

## 実施例3

[(+)-4-(4-n-オクチルオキシフェニル)安息香酸1-トリフルオロメチル-3-フェニルプロピル((1)式において  $l=8, m=2, n=0, A=\text{CO}_2, P=0$ )の製造法。]

4-(4-n-オクチルオキシフェニル)安息香酸クロリド0.4g(1.2ミリモル)と(+)-1-トリフルオロメチル-3-フェニルプロパノール0.17g(0.9ミリモル)を5mlのピリジンに加え、室温で一昼夜放置した。反応液に水を加え、エーテル抽出し、抽

出液を1N塩酸、飽和重炭酸ナトリウム液、次いで飽和食塩水で洗浄した後、溶媒を除去した。残渣をカラムクロマトグラフィーに付し、標記の(+)-4-(4-n-オクチルオキシフェニル)安息香酸1-トリフルオロメチル-3-フェニルプロピル0.4gを得た。

NMRスペクトル( $\text{CDCl}_3$ , ppm)

0.7~3.0(m, 19H), 3.98(t, 2H), 5.58(q, 1H), 6.8~8.2(m, 13H)

IRスペクトル(KBrディスク)

1734, 1606, 1500, 1255

比旋光度  $[\alpha]_D^{25} + 60.3^\circ (c=0.951, \text{CHCl}_3)$

## 実施例4

[(R)-p-(4'-オクチルオキシ-4-ビフェニルカルビニルオキシ)-安息香酸1-メトキシカルボニルエチル((1)式において  $l=8, m=2, n=1, A=\text{CH}_2\text{O}, B=\text{CO}_2, P=1$ )の製造法。]

4'-オクチルオキシ-4-ビフェニルカルボン酸をTHF中水素化リチウムアルミニウムで還元して得られる4'-オクチルオキシ-4-ヒドロキシメチル